



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Multiple Oberflächenfunktionalisierung von Mischgläser- und Siliciumdioxidpartikeln als Komponenten für Kompositmaterialien

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Diplom-Chemikerin Petra Schönherr

geboren am 08.07.1982 in Karl-Marx-Stadt

eingereicht am 09.10.2012

Gutachter: Prof. Dr. S. Spange
Prof. Dr. W. A. Goedel

Tag der Verteidigung: 18.02.2013

Bibliographische Beschreibung und Referat

Schönherr, Petra

Multiple Oberflächenfunktionalisierung von Mischgläser- und Siliciumdioxidpartikeln als Komponenten für Kompositmaterialien

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation, 2012, 164 Seiten, 105 Abbildungen, 58 Tabellen

In der vorliegenden Arbeit wird die Oberflächenfunktionalisierung von zwei Mischgläsern und verschiedenen SiO₂-Produkten untersucht. Die Oberfläche der Partikel wird mit verschiedenen Funktionalisierungskomponenten umgesetzt, wobei eine Unterteilung in chemisch reaktiv und chemisch nicht reaktiv erfolgt. Als chemisch reaktive Oberflächengruppen werden Epoxide verwendet. Zu den chemisch nicht reaktiven Funktionalisierungskomponenten zählen Polydimethylsiloxan, Hexamethyldisilazan und ein tertiäres Aminosilan. Aus den funktionalisierten Sr-Glasproben kann durch Zugabe einer kationisch polymerisierenden, organischen Matrix ein Kompositmaterial hergestellt werden. Dabei ist die Bildung einer kovalenten Anbindung zwischen den chemisch reaktiven Oberflächengruppen und der organischen Matrix möglich. Die Funktionalisierung der Oberfläche wirkt sich auf die Werkstoffkennwerte Biegefestigkeit und Biegemodul der Kompositmaterialien aus. Durch multiple Oberflächenfunktionalisierung, d. h. einer Kombination aus chemisch reaktiven und chemisch nicht reaktiven Funktionalisierungskomponenten, können die Eigenschaften der Gläser gezielt eingestellt werden. Die Charakterisierung der Oberfläche erfolgt mittels Festkörper-NMR-Untersuchungen, XPS-Messungen und Solvatochromieuntersuchungen. Weiterhin wird die Verwendung des Preussmann-Tests zum Nachweis von kovalent an der Oberfläche gebundenen Epoxiden beschrieben.

Stichworte: *Oberflächenfunktionalisierung, Festkörper-NMR, XPS, UV/Vis-Spektroskopie, Mischglas, Preussmann-Test, Solvatochromie, Epoxide, Polydimethylsiloxan, multiple Funktionalisierung, Kompositmaterialien, Werkstoffkennwerte*

für
Hertha Roth
und
Rolf Schönherr

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	IV
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung.....	2
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Oberflächenfunktionalisierung	4
2.1.1 Methoden der Oberflächenfunktionalisierung.....	5
2.1.2 Auswirkung der Funktionalisierung auf das spätere Kompositmaterial.....	15
2.2 Oberflächenanalytik.....	17
2.2.1 Solvatochromieuntersuchungen.....	18
2.2.2 Preussmann-Test.....	21
2.3 Mechanische Untersuchungen – Drei-Punkt-Biegeversuch	23
3 Ergebnisse und Diskussion	26
3.1 Primärfunktionalisierung mit Epoxysilanen	26
3.1.1 Epoxidfunktionalisierung von Silika, Gläsern und Metalloxiden	27
3.1.2 Funktionalisierung von Sr-Glas mit verschiedenen Epoxysilanen.....	28
3.1.3 Variation der Funktionalisierungsmethode von Sr-Glas mit Glymo.....	29
3.1.3.1 Extraktionsuntersuchungen.....	33
3.1.4 Analytik von Epoxid-funktionalisierten Oberflächen	34
3.1.4.1 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen	34
3.1.4.2 FTIR-Untersuchungen von Epoxid-funktionalisierten Sr-Glas- oberflächen.....	38
3.1.4.3 XPS- und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen von Epoxid- funktionalisierten Oberflächen.....	40
3.1.4.4 Anwendung des Preussmann-Tests an Epoxid-funktionalisierten Oberflächen.....	43
3.1.4.5 Solvatochromieuntersuchungen an Epoxid-funktionalisierten Oberflächen.....	49
3.1.4.6 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien aus Glymo- funktionalisiertem Sr-Glas	53
3.2 Primärfunktionalisierung mit Bisepoxiden.....	55
3.2.1 Voruntersuchungen mit Cyclohexenoxid	56

3.2.2	Variation der Oberflächenfunktionalisierungsmethode von Sr-Glas mit Bisepoxiden	57
3.2.2.1	^1H -NMR-Untersuchungen der Extrakte.....	61
3.2.3	Analytik an Bisepoxid-funktionalisierten Oberflächen	62
3.2.3.1	XPS- und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen an Bisepoxid-funktionalisierten Oberflächen.....	63
3.2.3.2	Anwendung des Preussmann-Tests an Bisepoxid-funktionalisierten Oberflächen.....	65
3.2.3.3	Solvatochromieuntersuchungen an Bisepoxid-funktionalisierten Oberflächen.....	67
3.2.3.4	Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien aus Bisepoxid-funktionalisierten Füllstoffen.....	69
3.3	Primärfunktionalisierung mit Funktionalisierungsreagenzien ohne chemisch reaktiven Gruppen	70
3.3.1	Voruntersuchungen am Polydimethylsiloxan (PDMS)	71
3.3.2	Voruntersuchungen der Basen am Ba- und Sr-Glas	76
3.3.3	Funktionalisierung von Ba- und Sr-Glasoberflächen mit PDMS, HMDS und <i>N,N</i> -AS	78
3.3.4	Analytik von Ba- und Sr-Gläsern funktionalisiert mit PDMS, HMDS und <i>N,N</i> -AS	81
3.3.4.1	$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen an PDMS-funktionalisierten Ba- und Sr-Gläsern.....	82
3.3.4.2	Solvatochromieuntersuchungen an funktionalisierten Ba- und Sr-Gläsern....	83
3.3.4.3	Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien aus PDMS-, HMDS, und <i>N,N</i> -AS-funktionalisierten Füllstoffen.....	86
3.4	Sekundärfunktionalisierung.....	87
3.4.1	Sekundärfunktionalisierung von Sr-Glas.....	91
3.4.2	Analytik von sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern	93
3.4.2.1	$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen an sekundär-funktionalisierten Sr-Gläsern	93
3.4.2.2	XPS- und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen an sekundär-funktionalisierten Sr-Gläsern	95
3.4.2.3	Anwendung des Preussmann-Tests an sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern	98

3.4.2.4	Solvatochromieuntersuchungen an sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern	99
3.4.2.5	Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien aus sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern	102
3.5	Tertiärfunktionalisierung	107
3.5.1	Tertiärfunktionalisierung von Sr-Glas	108
3.5.2	Analytik von tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern	109
3.5.2.1	XPS-Untersuchungen an tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern	109
3.5.2.2	Anwendung des Preussmann-Tests an tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern	110
3.5.2.3	Solvatochromieuntersuchungen an tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern	110
3.5.2.4	Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien aus tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern	112
4	Zusammenfassung und Ausblick	114
5	Experimenteller Teil	117
5.1	Verwendete Geräte	117
5.2	Verwendete Chemikalien	120
5.3	Charakterisierungsmethoden	120
5.4	Synthesevorschriften	121
5.4.1	Primärfunktionalisierung mit Epoxysilanen	121
5.4.2	Primärfunktionalisierung mit Bisepoxiden	124
5.4.3	Primärfunktionalisierung mit chemisch nicht reaktiven Funktionalisierungskomponenten	126
5.4.4	Sekundärfunktionalisierung	128
5.4.5	Tertiärfunktionalisierung	129
6	Anhang	132
7	Literaturverzeichnis	143
	Selbständigkeitserklärung	153
	Lebenslauf	154
	Veröffentlichungen	155
	Danksagung	156

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

acac	Acetyl acetonat
a. u.	a rbitrary u nit (willkürliche Einheit)
ATR	A bgeschwächte T otal r eflexion
BF	B iege f estigkeit
BM	B iege m odul
BiM	B isepoxid m ethode
CP	C ross P olarization (Kreuzpolarisation)
DCM	D ichlormethan
DRIFT	D iffuse R eflexion I nfraot F ourier T ransformation
FT	F ourier T ransformation
GC	G aschromatographie
Glymo	3- G lycidoxyp ^{ro} pyltri m ethoxysilan
GPC	G el p ermeationschromatographie
HMDS	H examethyl d isilazan
IR	I nfrarot
Kat.	K atalysator
KG	K ieselgel
KW	K ohlenwasserstoffe
MAS	M agic A ngle S pinning (Rotation der Festkörper-NMR-Probe im magischen Winkel)
m%	M asse p rozent
M _n	Zahlenmittel der Molmasse [g/mol]
MTMS	M ethoxytri m ethylsilan
N,N-AS	<i>N,N</i> -Diethyl a minopropyltrimethoxysilan
NBP	4-(4- N itro b enzyl) p yridin
NWG	N achweisgrenze
n. a.	n icht a uswertbar
NMR	N uclear M agnetic R esonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
PDMS	P olydi m ethylsiloxan
PT	P reussmann- T est
RT	R aumtemperatur (20–25 °C)

SEM	S canning E lectron M icroscope (Elektronenrastermikroskopie)
solv	s olvatisiert
theoret.	t heoretisch
UV	U ltraviolett
Vis	V isible (sichtbar)
XPS	X -ray P hotoelectron S pectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Symbolik

UV/Vis-Spektroskopie und Solvatochromie

α	Acidität (Wasserstoffbrücken Donor) nach Kamlet und Taft
β	Basizität (Wasserstoffbrücken Akzeptor) nach Kamlet und Taft
π^*	Dipolarität/Polarisierbarkeit
a	lösungsmittelunabhängiger Koeffizient von α
b	lösungsmittelunabhängiger Koeffizient von β
s	lösungsmittelunabhängiger Koeffizient von π^*
λ	Wellenlänge [nm]
μ_E	Dipolmoment des Moleküls im angeregten Zustand
μ_G	Dipolmoment des Moleküls im energetischen Grundzustand
$\tilde{\nu}_{max}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
F	Signifikanz
n	Anzahl der Lösungsmittel
sd	Standardabweichung
r	Korrelationsfaktor zur Abschätzung der Güte der Gleichung

IR-Untersuchungen

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
---------------	---------------------------------

NMR-Spektroskopie

δ	chemische Verschiebung [ppm]
----------	------------------------------

Drei-Punkt-Biegeversuch

σ	Biegefestigkeit [MPa]
b	Breite in der Mitte des Probekörpers [mm]
F	maximale Kraft
h	Höhe in der Mitte des Probekörpers [mm]
l	Abstand zwischen den Auflagern [mm]
s	Durchbiegung [mm]

1 Einleitung

Verbundwerkstoffe sind ein Konstruktionsprinzip, das bereits seit Jahrtausenden in der Natur zu finden ist. Den wohl bekanntesten Vertreter von natürlichen Verbundwerkstoffen stellt Holz dar. Hier sind Cellulosefasern in einer Ligninmatrix eingebettet. Dies führt zu einer hohen Festigkeit verbunden mit einer geringen Dichte.^[1] Ein genauer Blick in die Natur bietet somit ein enormes Potential als Vorbild für technische Anwendungen. Heutzutage sind Verbundwerkstoffe aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Das Zusammenwirken verschiedener Materialien führt in vielen Fällen zu einer Verbesserung der Eigenschaften des Gesamtwerkstoffes durch Kombination der Eigenschaften der einzelnen Materialien. Faserverstärkte Polymerformen weisen beispielsweise eine wesentliche Verbesserung der Festigkeit und Steifigkeit gegenüber nicht verstärkten Polymerbauteilen auf.^[1] Ein weiteres Beispiel stellt der Tetra Pak[®] dar, der das Lagern von Milch und Säften ermöglicht. Jedoch ist es nicht vorstellbar Milch oder Säfte in den einzelnen Bestandteilen Aluminiumfolie, Karton oder Polyethylenfolie des Tetra Paks[®] zu lagern.^[2] Der Verbund eines Tetra Paks[®] ist durch Aufschneiden des Materials leicht zu erkennen. Bei anderen Verbundwerkstoffen scheint jedoch für den Betrachter ein homogenes Material vorzuliegen. Anwendung finden Verbundwerkstoffe hierbei nicht nur in der Lebensmittel- und Bauindustrie sondern auch im Automobilbau, dem Sport und der Medizintechnik (Abbildung 1.1).



Abbildung 1.1 Anwendungen von Verbundwerkstoffen in der Sportindustrie^[3], der Automobilbranche^[4] und der Medizintechnik^[5].

Verbundwerkstoffe werden auch als Kompositmaterialien (engl. compose = zusammensetzen) bezeichnet und als ein Multikomponentenmaterial aus verschiedenen, nicht gasförmigen Phasendomänen, wobei mindestens eine Phase kontinuierlich ist, definiert.^[6, 7] Eine kontinuierliche Phasendomäne besteht aus einer Komponente in einer heterogenen Mischung und verbindet die Phasen der gleichen Komponente ohne eine andere Phase einer anderen Komponente zu durchbrechen.^[6, 7] In der Zahnmedizin besteht ein Kompositmaterial aus einem anorganischen Füllstoff in Form eines Pulvers, der in eine organisch monomere Kunststoffmatrix eingebettet ist.^[8-11] Diese Materialien werden als Pasten verkauft und bei Bedarf im Zahn polymerisiert, wodurch sie aushärten und ihre mechanische Stabilität und Festigkeit erreichen. Schematisch ist die Zusammensetzung eines Kompositmaterials als Teilchenverbundwerkstoff in Abbildung 1.2 dargestellt.^[2]

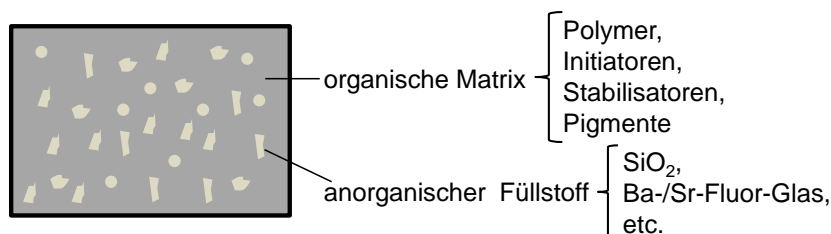


Abbildung 1.2 Schematische Darstellung eines dentalen Kompositmaterials und dessen Bestandteile.^[8, 9, 12]

Eine Oberflächenfunktionalisierung der anorganischen Füllstoffe kann sich zum einen auf die Materialeigenschaften des Füllstoffes auswirken, aber auch auf die mechanischen Eigenschaften des Kompositmaterials. Durch eine Funktionalisierung kann die Agglomeration der Partikel in der Matrix verringert oder sogar verhindert werden und somit eine höhere Kompatibilität der Füllstoffe mit dem umgebenden Medium bewirken.^[13-18] Des Weiteren können die Partikel durch eine entsprechende Funktionalisierung kovalent an die organische Matrix angebunden werden, was sich direkt auf die Werkstoffkennwerte auswirken kann.^[8, 9, 11, 19-21] Eine Funktionalisierung kann auch als Barrierschicht wirken, um unerwünschte Diffusion vom Füllstoff oder der Matrix ausgehend, zu vermeiden oder auch die Stabilität der Partikel zu erhöhen.^[22- 25]

1.1 Zielsetzung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Oberflächenfunktionalisierung von Gläsern, die in späteren Kompositmaterialien als Füllstoff dienen. Für die Oberflächenfunktionalisierung werden beispielsweise Substanzen eingesetzt, die zu einer Polymerisation befähigt sind,

wodurch sich bei Vermengung der funktionalisierten Füllstoffe mit der organisch monomeren Matrix Kompositmaterialien bilden. Ziel ist das Vorliegen verschiedener Einzelfunktionalisierungen auf einer Oberfläche, wobei keine Reaktionen innerhalb der einzelnen Funktionalisierungen stattfinden sollen. Somit wird für die spätere Anwendung eine maßgeschneiderte Oberfläche generiert. Eine graphische Darstellung der Idee ist in Abbildung 1.3 zu erkennen.

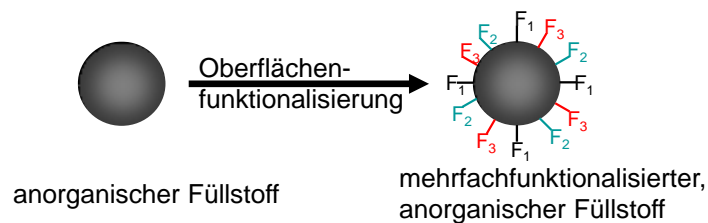


Abbildung 1.3 Oberflächenfunktionalisierung eines anorganischen Füllstoffpartikels mit den Funktionalisierungskomponenten F_1 , F_2 und F_3 .

Von Interesse ist es insbesondere eine Oberfläche mit Epoxiden durch den Einsatz von Epoxysilanen zu generieren, wobei der Fokus auf der Oberflächenfunktionalisierung von Sr-Glas liegt. Dieses Material ist ein Mischglas und wird als anorganischer Füllstoff für Dentalkomposite verwendet. Die kovalent an die Oberfläche gebundene Epoxidfunktionalisierung kann bei einer Polymerisation der organischen Matrix kovalente Anbindungen zwischen anorganischem Füllstoff und organischer Matrix hervorrufen. Durch die Verwendung chemisch reaktiver Funktionalisierungskomponenten und Variation der Funktionalisierungsmethoden soll die Anzahl der Epoxidgruppen auf den Oberflächen erhöht und somit die kovalente Anbindung an die organische Matrix verbessert werden. Dadurch kann eine Veränderung der Werkstoffkennwerte Biegefestigkeit und Biegemodul der Kompositmaterialien erzielt werden. Gleichzeitig steht auch die Verringerung der Oberflächenacidität als Aufgabe, um eine frühzeitige Polymerisation der Epoxide zu verhindern. Dies kann durch die Kombination mit chemisch nicht reaktiven Funktionalisierungskomponenten ermöglicht werden. Sekundär- und Tertiärfunktionalisierungen mit konsekutiver Umsetzung als auch Eintopfsynthesen mit simultaner Umsetzung sollen dabei Untersuchungsschwerpunkte sein. Entsprechend widmet sich ein wesentlicher Teil dieser Arbeit der Analytik der funktionalisierten Oberflächen. Anhand von Festkörper-NMR-Untersuchungen kann die kovalente Anbindung und die Struktur der Funktionalisierung untersucht und durch XPS-Messungen können die gewonnenen Ergebnisse redundant gestützt werden. Jedoch besteht bei diesen Untersuchungen ein hoher Zeit- und gerätetechnischer Aufwand. Daher sollen Schnelltests etabliert werden, die zum einen eine Aussage über die erfolgte Funktionalisierung ermöglichen und zum anderen das Vorliegen bestimmter Strukturfragmente nachweisen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Oberflächenfunktionalisierung

Die Oberfläche von Materialien übt durch Wechselwirkungen mit der Umgebung einen starken Einfluss auf z. B. die Benetzbarkeit oder mögliche Anbindungen aus. Dabei spielen die Kriterien Morphologie, Struktur und Topografie einer Oberfläche eine wichtige Rolle. Die Morphologie einer Oberfläche ist eine makroskopische Eigenschaft, welche die Form und Gestalt definiert, z. B. Maserung von Holz.^[26] Die Struktur einer Oberfläche wird durch die atomare und molekulare Zusammensetzung sowie die Anordnung von Atomen in den Zwischenräumen hervorgerufen^[26] und die Topografie ist das Profil, welches aus Tälern, Ebenen und Anhöhen besteht (Abbildung 2.1).^[26]

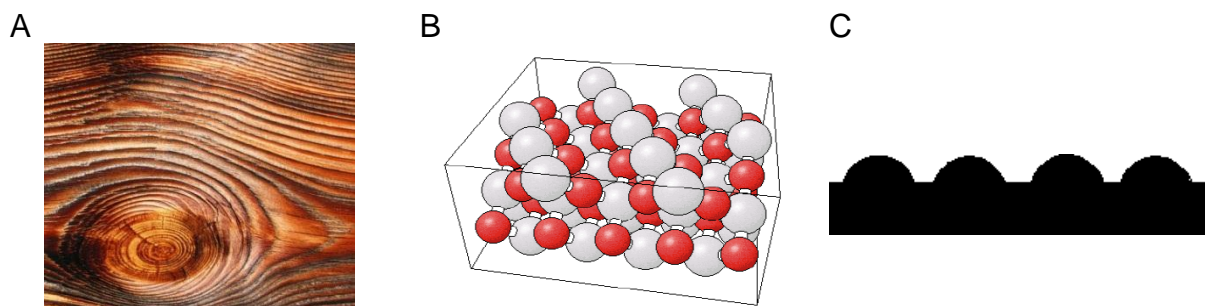


Abbildung 2.1 A: Holzmaserung als Morphologie einer Oberfläche^[27], B: atomare Anordnung von AgBr (111)-(2x1) als Struktur einer Oberfläche^[26] und C: Topografie einer Oberfläche z. B. Lotusblatt.^[26]

Als ein bekanntes Beispiel kann der sogenannte Lotuseffekt, als das wasser- und schmutzabweisende Verhalten der Lotuspflanze (lat., *Nelumbo nucifera*), genannt werden (Abbildung 2.2). Dieser zeichnet sich durch eine Superhydrophobie aus, die aus einer Mikro- und Nanostrukturierung der Oberfläche in Kombination mit angelagerten hydrophoben Wachskristallen resultiert, dadurch perlt Wasser ab. Dieser Selbstreinigungseffekt der Oberflächen wird in vielen technischen Anwendungen versucht zu kopieren.^[28-32]

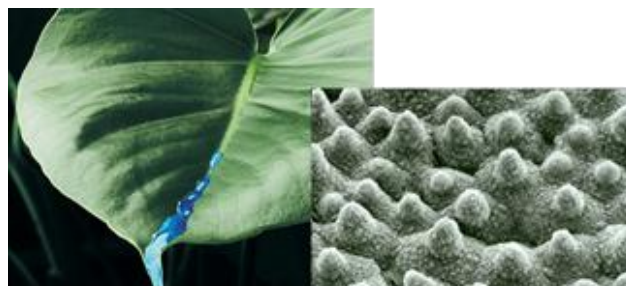


Abbildung 2.2 Lotusblatt mit einer abperlenden Flüssigkeit^[33] und Topografie eines Lotusblattes.^[28]

Für ein besseres Verständnis von Oberflächen, möglichen Reaktionen an Oberflächen und daraus resultierenden Eigenschaften wird zunächst die Oberfläche des reinen Materials SiO_2 betrachtet (Abbildung 2.3). Darauf befinden sich Silanolgruppen und adsorbiertes Wasser, welches über die Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes durch die Bildung reversibler Wasserstoffbrücken mit den Silanolgruppen wechselwirkt.^[15, 34-38]

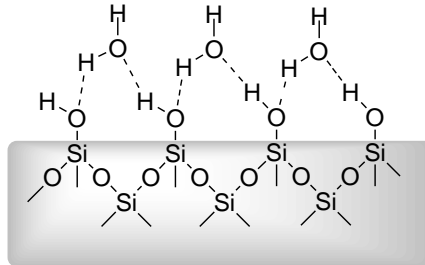


Abbildung 2.3 Idealisierte Darstellung einer SiO_2 -Oberfläche mit Silanolgruppen und über Wasserstoffbrückenbindungen adsorbiertes Wasser.^[34]

Chemische Reaktionen und Wechselwirkungen mit Adsorbaten finden an den Silanolgruppen, den Siloxanbrücken und Si-Atomen der Oberfläche statt.^[14-18, 34, 36, 37, 39-42,] Zum einen können sich Wasserstoffbrücken bilden, wodurch Wechselwirkungen mit adsorbierten Molekülen hervorgerufen werden und zum anderen kann eine Umsetzung der Silanolgruppen mit z. B. Silan-Reagenzien zu Veränderungen der Oberfläche führen.^[13-18, 34, 36, 37, 40-45] Die Oberfläche kann je nach verwendeter Funktionalisierungskomponente gezielt verändert werden, wodurch die Kompatibilität mit anderen Materialien eingestellt wird.^[13-18] Verschiedene Möglichkeiten der Oberflächenfunktionalisierung werden im Folgenden erläutert.

2.1.1 Methoden der Oberflächenfunktionalisierung

In dieser Arbeit werden neben SiO_2 -Oberflächen auch andere reine Materialien sowie Mischgläser funktionalisiert, welche in Tabelle 2.1 aufgeführt sind. Dabei gilt es zu beachten, welche reaktiven Zentren bei den jeweiligen Materialien zur Verfügung stehen. Die verschiedenen Substanzen unterscheiden sich zum einen in ihrer Zusammensetzung, aber auch in ihrer Herstellung. Bei SiO_2 -Materialien können unterschiedliche Herstellungsprozesse oder Nachbehandlungen einen Einfluss auf Reinheit, Form oder auch spezifische Oberfläche ausüben.^[46] Bei den Mischgläsern können die zusätzlichen Materialien, wie z. B. Al_2O_3 , einen verstärkten Säurecharakter des Materials hervorrufen.^[47] Diese Mischgläser können die Eigenschaften des daraus hergestellten Kompositmaterials beeinflussen indem röntgenopake, mechanisch stabile Komposite erhalten werden, deren Optik auch auf den Füllstoff zurückzuführen ist.^[8, 9, 11]

Tabelle 2.1 Überblick der in dieser Arbeit verwendeten Materialien.

Material	Zusammensetzung	Besonderheiten/Merkmale
SIRAL 30 ^[48]	70 % Al ₂ O ₃ 30 % SiO ₂	Mischglas, starke Säure, Brønsted- und Lewis-acide Zentren ^[47, 49]
SIRAL 40 ^[48]	60 % Al ₂ O ₃ 40 % SiO ₂	
SIRAL 50 ^[48]	50 % Al ₂ O ₃ 50 % SiO ₂	
Sr-Glas ^[50]	59 % SiO ₂ 13 % SrO 13 % B ₂ O ₃ 13 % Al ₂ O ₃ 2 % F ⁻	Mischglas, verschmolzen und gemahlen ^[51]
Ba-Glas ^[50]	55 % SiO ₂ 25 % BaO 10 % B ₂ O ₃ 10 % Al ₂ O ₃	Mischglas verschmolzen und gemahlen ^[51]
KG 60 ^[52]	100 % SiO ₂	amorphe Kieselsäure
Sunspheres ^[53]	≥ 99.9 % SiO ₂	verschmolzene, amorphe Kieselsäure
OX 50 ^[54]	≥ 99.8 % SiO ₂	pyrogene Kieselsäure
Aerosil® 300 ^[55]	≥ 99.8 % SiO ₂	hydrophile, pyrogene Kieselsäure
MgO	100 % MgO	reines Material, basische Oberfläche ^[56]

Die in Tabelle 2.1 aufgeführten Materialien haben mit dem SiO₂ gemeinsam, dass die Oberfläche mit OH-Gruppen abgesättigt ist, an denen chemische Reaktionen stattfinden können. Je nach Zusammensetzung handelt es sich dabei nicht ausschließlich um Si-OH- (Silanol-), sondern auch um Al-OH- (Aluminol-)^[43, 57] und B-OH- (Boranol-)gruppen^[58-60] und die Hydroxydgruppen der SrO-, BaO-^[61] und MgO-Oberfläche^[56, 62, 63]. Da eine Vielzahl von möglichen OH-Gruppen an der Oberfläche von Mischgläsern vorliegen kann, werden diese im Folgenden allgemein als M-OH-Gruppen bezeichnet. Dabei kann M für Silicium, Aluminium, Bor, Strontium oder Barium stehen. Wie auch bei den Silanolgruppen ist eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken möglich, um mit Adsorbaten zu wechselwirken. Für die Mischgläser ist von einer weiteren Besonderheit auszugehen, denn in Gegenwart von B₂O₃ oder Al₂O₃ besteht eine erhöhte Reaktivität der Silanolgruppen, da zusätzliche Lewis-acide Zentren in der SiO₂-Matrix vorliegen.^[59, 60]

Nachdem die verschiedenen Materialien vorgestellt wurden, ist die Frage zu klären, wie die Funktionalisierungskomponenten an den Oberflächen vorliegen. Zum einen kann die Funktionalisierung adsorbiert^[43] oder über kovalente Bindungen direkt an die Oberfläche gebunden werden.^[13] Des Weiteren können sich Monoschichten aber auch Multischichten der

funktionellen Gruppen auf der Oberfläche bilden. Dies steht jedoch in Abhängigkeit der angewandten Funktionalisierungsmethode.^[64]

Silanisierung

Die Umsetzung der Oberflächen-OH-Gruppen mit Silanverbindungen erfolgt nach dem allgemeinen Schema in Abbildung 2.4.

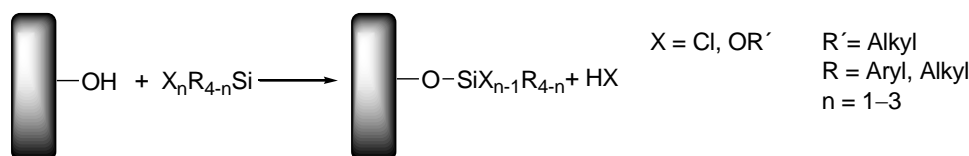
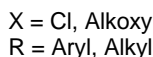


Abbildung 2.4 Allgemeine Reaktionsgleichung für die Silanisierung von OH-Gruppen der Oberfläche.^[34]

Je nachdem, ob eine Alkoxysilan- oder eine Chlorverbindung eingesetzt wird, entsteht als Nebenprodukt Alkohol oder Salzsäure. Die verwendeten Silane können bis zu drei hydrolysierbare Gruppen (X) aufweisen. Die Ausbildung der maximal möglichen Anbindungen an die Oberfläche entspricht dabei der Anzahl hydrolysierbarer Gruppen (X). Bei zwei oder drei hydrolysierbaren Funktionen (X) kann neben der Ausbildung von Si-O-M-Bindungen zur Oberfläche auch eine Reihe von Nebenreaktionen stattfinden, wie die Substitution von noch vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen (X) gegen eine neue Funktion. Dabei können sich bei Anwesenheit von Wasser Hydroxylgruppen bilden. Außerdem ist eine Bildung von Siloxan-Bindungen zwischen Silan-Gruppen als horizontale und vertikale Polymerisation möglich. In Abbildung 2.5 sind diese Möglichkeiten dargestellt, wobei auch einzelne Reaktionen miteinander kombinierbar sind.^[41, 65, 66]



[65, 66]

[67]

[14, 15, 36, 68-70]

Auch durch Entfernen von adsorbiertem und physisorbiertem Wasser kann die Oberfläche aktiviert werden, um eine erhöhte Reaktivität zu erzielen. Außerdem kondensieren Oberflächen-Hydroxyd-Gruppen bei höheren Temperaturen und es bilden sich M-O-M-Brücken,^[34] die anschließend als neue reaktive Zentren dienen.^[38, 41, 71] In Abbildung 2.6 ist dieser Sachverhalt graphisch dargestellt.

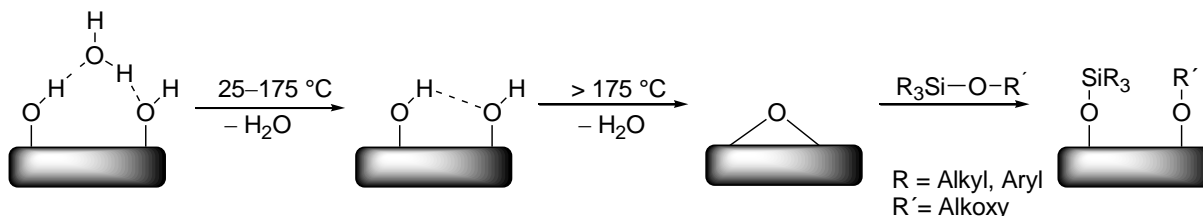
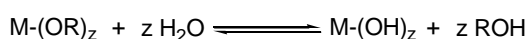


Abbildung 2.6 Trocknung einer Oxidoberfläche und anschließende Umsetzung mit einem Monoalkoxysilan.^[41]

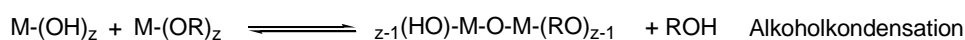
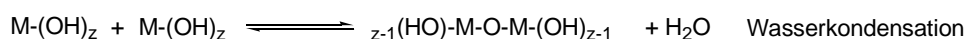
Sol-Gel-Prozess

Die Silanisierung von Oberflächen weist einige Gemeinsamkeiten mit dem Sol-Gel-Prozess auf. Das Anwendungsfeld dieser nass-chemischen Methode ist sehr weit gefächert. Es ist möglich, anorganische Gläser und Keramiken, anorganisch-organische Hybridmaterialien oder auch Nanopartikel zur Herstellung von Beschichtungen, Fasern und dichten Materialien zu synthetisieren.^[19, 72-78] Die Hauptreaktionsschritte des Sol-Gel-Prozesses sind Hydrolyse und Kondensation eines Metallalkoxids, welches als Präkursor dient (Abbildung 2.7).

Hydrolyse



Kondensation



M = Si, Sn, Ti, Zr, Al, Mo, V, W, Ce etc.

R = Alkyl, z. B. -CH₃, -C₂H₅

Abbildung 2.7 Hydrolyse- und Kondensationsreaktion eines Metallalkoxids beim Sol-Gel-Prozess.^[19, 72, 76]

Alle dargestellten Reaktionsschritte können in Abhängigkeit von M Gleichgewichtsreaktionen sein. Je nach zugegebener Wassermenge erfolgt eine vollständige oder teilweise Hydrolyse des Metallalkoxids. Durch eine Polykondensation bildet sich eine kolloidale Suspension von festen Partikeln, das Sol. Durch Fällung kann das Produkt als einheitliche Partikel erhalten werden. Erreichen die Partikel eine makroskopische Struktur liegt ein Gel vor. Daraus können

Xerogele und Aerogele gewonnen werden und durch Weiterverarbeitung der Xerogele dichte Keramiken. Das Sol kann auch zur Oberflächenbeschichtung dienen, wodurch ein Xerogel-Film und durch Weiterverarbeitung eine dichte Beschichtung erzielt wird. Wird das Sol in einem Spinnprozess weiterverarbeitet, können Fasern gewonnen werden. Die beschriebenen Prozesse sind graphisch in Abbildung 2.8 dargestellt.

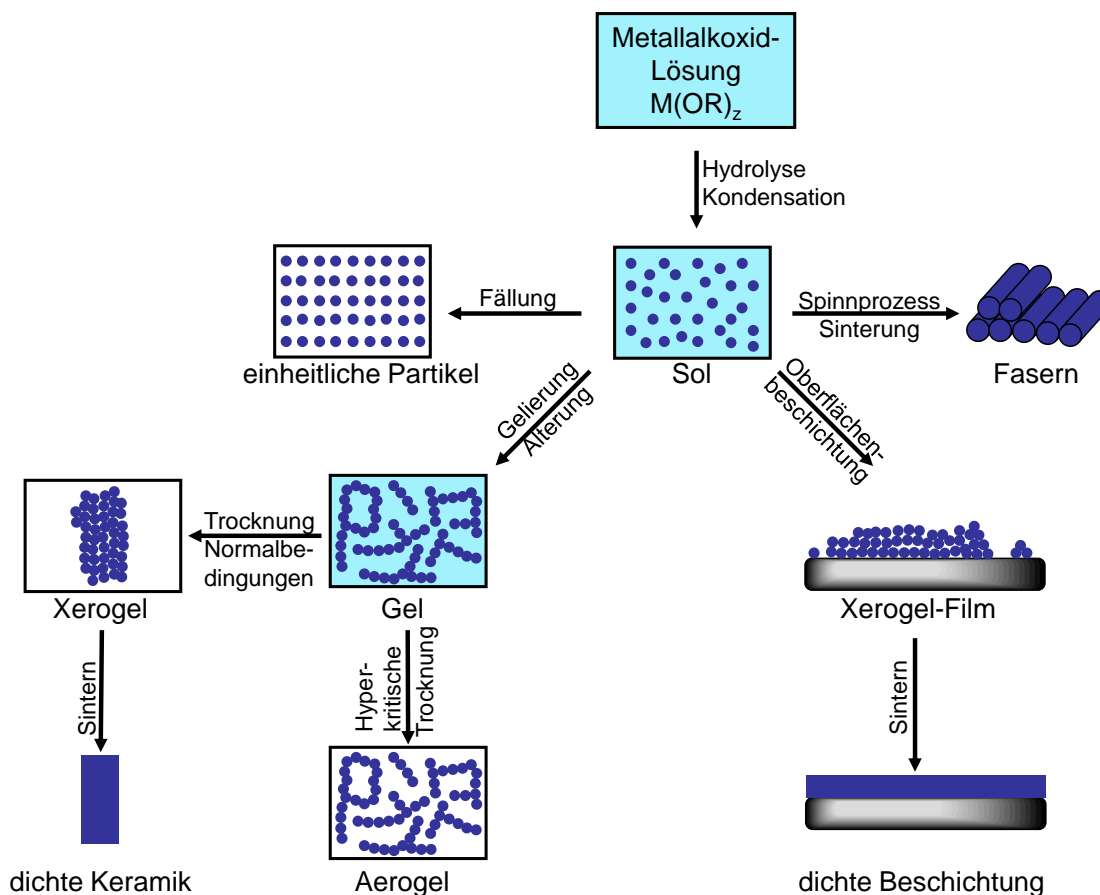


Abbildung 2.8 Der Sol-Gel-Prozess und das mögliche Produktspektrum.^[72, 75]

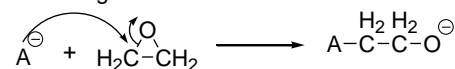
Am besten untersucht ist der Sol-Gel-Prozess von Tetraalkoxysilanen. Jedoch weisen $Si(OR)_4$ -Verbindungen eine geringere Reaktivität im Vergleich zu Chlorverbindungen auf, wodurch die Gelierung dieser Verbindungen einige Wochen benötigt. Durch den Einsatz von Katalysatoren, wie Säuren oder Basen, kann der Gelierung beschleunigt werden.^[19, 68, 79, 80] Da der Sol-Gel-Prozess von Siloxanverbindungen unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann, ist es möglich, Organo(alkoxy)silane einzusetzen.^[20, 75, 77] Diese Verbindungen weisen organische Reste mit bis zu drei Si-C-Bindung auf. Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen während des Sol-Gel-Prozesses ist die Si-C-Bindung stabil, so dass polymerisationsfähige Gruppen in das Produkt eingebracht werden können.^[19, 73, 75, 77] Dies ermöglicht eine weitere Reaktion des anorganisch-organischen Hybridmaterials je nach Anwendung.

Reaktion von Epoxidgruppen mit reaktiven Oberflächengruppen

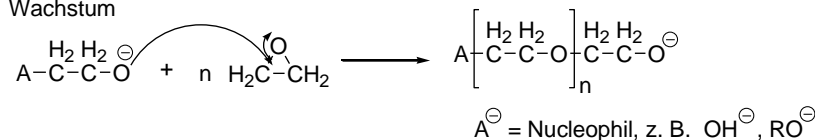
Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung ist die Reaktion von Oberflächen-OH-Gruppen mit Epoxiden.^[70, 81-86] Epoxide sind sowohl zu einer kationischen wie auch einer anionischen Ringöffnungspolymerisation befähigt.^[87-90] Die kationische Initiierung der Polymerisation ist durch den Lewis-basischen Sauerstoff begünstigt und die anionische aufgrund der hohen Ringspannung im Epoxidring.^[87, 90] Die Mechanismen beider Polymerisationen sind in Abbildung 2.9 am Beispiel des einfachsten Vertreters Ethylenoxid dargestellt.

anionische Ringöffnungspolymerisation

Initiierung

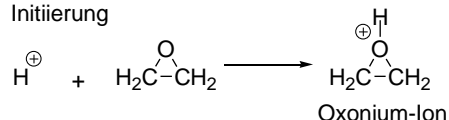


Wachstum



kationische Ringöffnungspolymerisation

Initiierung



Wachstum

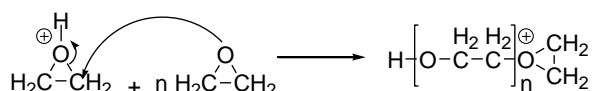
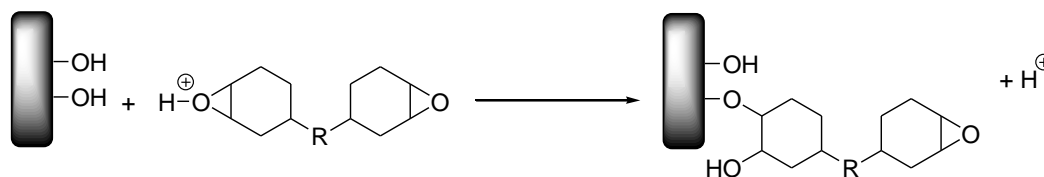


Abbildung 2.9 Initiierungs- und Wachstumsschritt der anionischen und kationischen Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden.^[87-91]

Reaktionen von Epoxiden mit Silanolgruppen wurden in der Literatur bereits beschrieben.^[70, 81-86] Jedoch ist dafür der Einsatz eines Katalysators notwendig. Wu *et al.* beschreiben den Einsatz von Triarylsulfoniumsalzen, die unter UV-Einstrahlung Protonen abspalten und dadurch Oxonium-Ionen gebildet werden, wodurch die Reaktion mit den Silanolgruppen ermöglicht wird.^[70, 81] Aluminium(III)acetylacetonat ($\text{Al}(\text{acac})_3$) kann auch als Katalysator genutzt werden. Die Silanolgruppen und $\text{Al}(\text{acac})_3$ bilden eine komplexe Säure unter Freisetzen eines Protons. In einem darauffolgenden Reaktionsschritt wird der Epoxidsauerstoff protoniert und ermöglicht somit ebenfalls eine Reaktion von Silanol- und Epoxidgruppen.^[82-84] Liu *et al.* berichten von der Verwendung von SnCl_2 als Katalysator, wodurch die Polymerisation von Epoxiden initiiert werden kann.^[85] Dabei finden Bisepoxide Anwendung, welche zwei Epoxidfunktionen aufweisen. Dies hat den Vorteil, dass durch eine Epoxidfunktion eine kovalente Bindung zur Oberfläche erfolgen kann und die zweite Epoxidfunktion für weitere Reaktionen, z. B. der Bildung eines polymeren Netzwerkes, zur

Verfügung steht. Der Einsatz von Bisepoxiden ist den allgemeinen Reaktionsgleichungen in Abbildung 2.10 zu entnehmen.

Pfropfung



Polymerisation

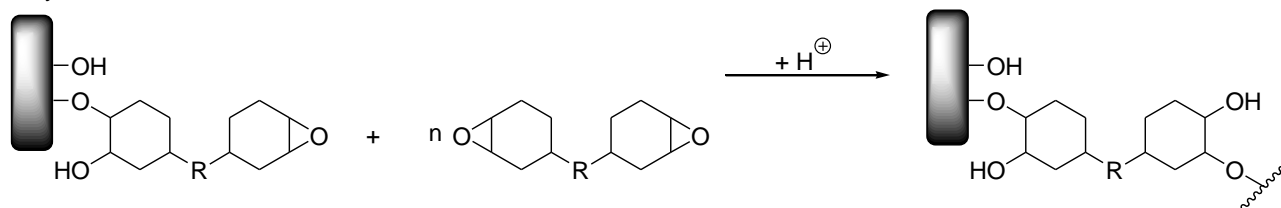


Abbildung 2.10 Umsetzung von Oberflächen-OH-Gruppen mit Bisepoxiden unter aciden Bedingungen.^[70, 81]

Die Oberflächenfunktionalisierung mit Bisepoxiden wird in dieser Arbeit auf Mischgläsern untersucht, wobei eine kovalente Anbindung und Polymerisation durch die katalytische Wirkung der Oberflächen hervorgerufen werden kann.

Oberflächenfunktionalisierung mit Polydimethylsiloxan durch basische Kettenspaltung

Die Funktionalisierung von Oberflächen mit Polydimethylsiloxan (PDMS) ist ein weites Untersuchungsfeld,^[13, 40, 92-94] wobei eine Hydrophobierung der Oberfläche beobachtet werden kann.^[95] PDMS kann an der Oberfläche von Partikeln adsorbieren und mit dieser über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken.^[96-98] Das Polymer liegt dabei in Form von Schlaufen (Loops), Enden (Tails) und Zügen (Trains) an der Oberfläche vor (Abbildung 2.11).^[99]

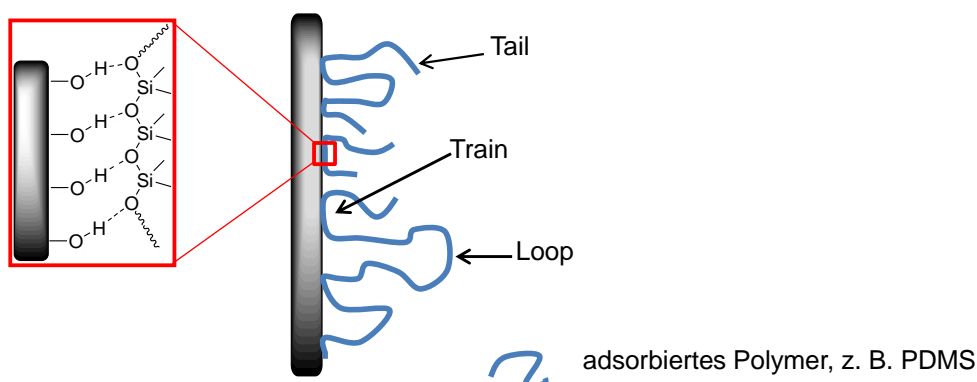


Abbildung 2.11 Das Wechselwirken von adsorbiertem PDMS über Wasserstoffbrückenbindungen und das Vorliegen des Polymers in Loops, Trains und Tails.^[99]

Adsorbierte Polymere können jedoch auch wieder desorbieren. Dies kann durch eine kovalente Anbindung des PDMS an die Oberfläche verhindert werden. Das Pfropfen (Grafting) einer Oberfläche mit PDMS kann nach dem Grafting-onto oder dem Grafting-from Mechanismus erfolgen. Beim Grafting-onto wird das Polymer über eine reaktive (End-) Gruppe im Molekül an die Oberfläche gepfropft.^[13, 14, 100-103] Diese Reaktion kann eine Kondensationsreaktion sein, wenn die Silanolendgruppen des PDMS mit den Oberflächen OH-Gruppen reagieren. Bei der Grafting-from Methode wird das Polymer von der Oberfläche ausgehend über eine Polymerisation aufgebaut.^[13, 14, 18, 44, 103-105] Für eine PDMS-Funktionalisierung kann Dichlordimethylsilan eingesetzt werden, welches eine Polykondensation an der Oberfläche startet und von da aus zu einem Polymer heranwächst. Beide Grafting-Mechanismen sind in Abbildung 2.12 dargestellt.

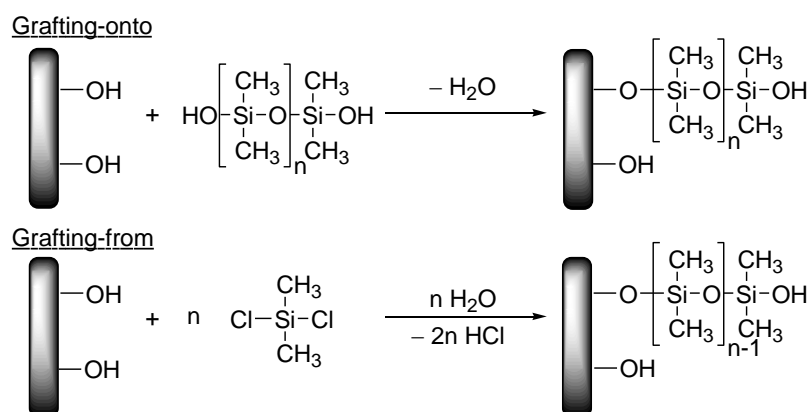


Abbildung 2.12 Grafting-from und Grafting-onto Mechanismus von PDMS an einer Oberfläche.^[13]

In dieser Arbeit wird bei der Oberflächenfunktionalisierung mit PDMS der Grafting-onto Mechanismus angewandt. Voraussetzung für eine Funktionalisierung einer Oberfläche sind reaktive Zentren an der Oberfläche und im Polymer. Um zusätzliche Reaktionszentren im Polymer zu schaffen, können Basen^[87, 106-108] Einsatz finden, die eine Spaltung des PDMS und anschließende Pfropfung der Fragmente ermöglichen. Dabei erfolgt ein nucleophiler Angriff der Base an einem Silicium-Atom und die daraus resultierende Spaltung einer Si–O-Bindung. Die gebildeten Fragmente können direkt an die Oberfläche gepfropft werden oder Nebenreaktionen wie die Bildung von Ringstrukturen oder weitere Kettenspaltungen hervorrufen (Abbildung 2.13).

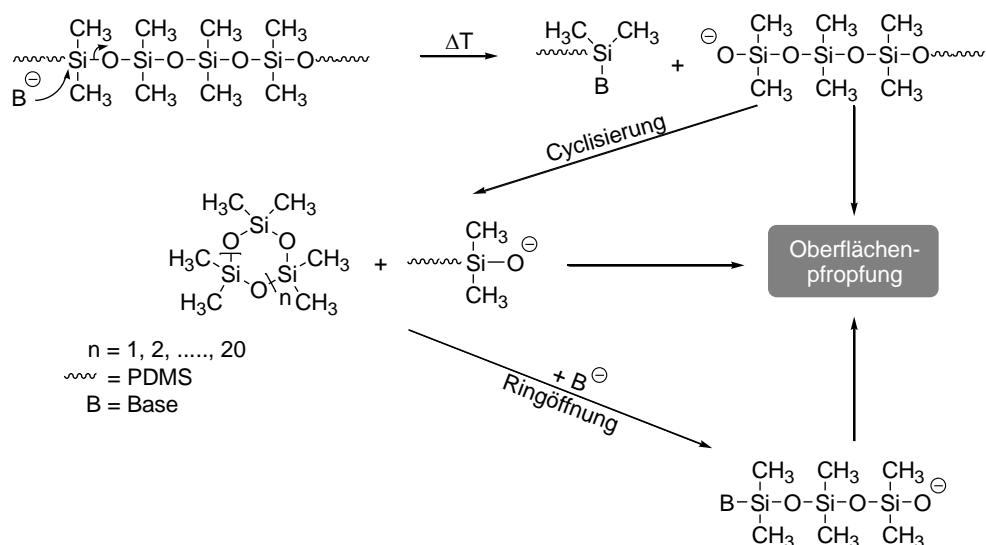


Abbildung 2.13 Basen-initiierte PDMS-Spaltung, Nebenreaktionen und PDMS-Pfpfung an die Oberfläche.

Als Basen zur Spaltung der PDMS-Kette wurde Ammoniumcarbamat ($\text{NH}_4^+ \text{NH}_2 \text{COO}^-$) und Kaliumtrimethylsilanolat ($\text{K}^+ (\text{CH}_3)_3 \text{SiO}^-$) eingesetzt. Beide Basen weisen unterschiedliche Reaktionseigenschaften auf (Abbildung 2.14). $\text{NH}_4^+ \text{NH}_2 \text{COO}^-$ zersetzt sich ab 60 °C und es bilden sich die gasförmigen Produkte NH_3 und CO_2 , wobei NH_3 an der Oberfläche adsorbieren kann.^[46] Dahingegen wird die Oberfläche durch $\text{K}^+ (\text{CH}_3)_3 \text{SiO}^-$ mit Trimethylsilylgruppen unter Bildung von KOH, das weitere PDMS-Ketten spalten kann, funktionalisiert.^[108, 109]

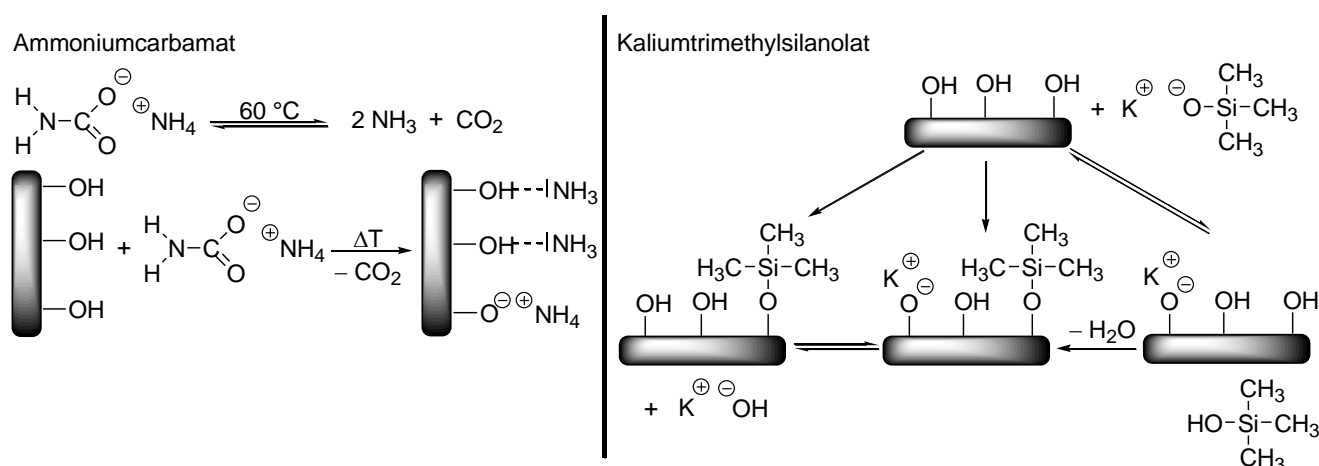


Abbildung 2.14 Zersetzung von $\text{NH}_4^+ \text{NH}_2 \text{COO}^-$ ab ca. 60 °C, Adsorption von NH_3 auf der Oberfläche und Funktionalisierung der Oberfläche mit Trimethylsilylgruppen beim Einsatz von $\text{K}^+ (\text{CH}_3)_3 \text{SiO}^-$.

Bei der basisch initiierten PDMS-Spaltung kann davon ausgegangen werden, dass neben der Oberflächenfunktionalisierung gleichzeitig auch Reaktionen, wie z. B. Cyclisierungen, der PDMS-Fragmente in der Reaktionslösung stattfinden.^[110]

2.1.2 Auswirkung der Funktionalisierung auf das spätere Kompositmaterial

Die Funktionalisierung der Oberfläche kann sich auf die späteren Kompositmaterialien entscheidend auswirken. Zum einen kann eine Funktionalisierungskomponente Verwendung finden, die keine zusätzlichen funktionellen Gruppen trägt. Dabei wird das Ziel verfolgt, dass die reaktiven Zentren der Oberfläche mit der Funktionalisierungskomponente umgesetzt werden und somit weder die Oberfläche noch die Funktionalisierung für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen bzw. weitere Reaktionen initiieren. Auch das Wechselwirken mit anderen Stoffen kann dadurch verändert oder eingeschränkt sein. Dies kann z. B. bei chromatographischen Anwendungen der oberflächenfunktionalisierten Materialien von Nutzen sein.^[34, 14, 100, 111, 112] Zu dieser Klasse der Funktionalisierungen gehören auch Funktionalisierungskomponenten mit funktionellen Gruppen, die weitere Reaktion inhibieren. Somit dient diese Funktionalisierung zum Schutz vor unerwünschten Reaktionen. Zum anderen können Oberflächen-OH-Gruppen auch mit Funktionalisierungskomponenten umgesetzt werden, die funktionelle Gruppen aufweisen, die für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Durch den Einsatz von beispielsweise Silanen mit einer reaktiven funktionellen Gruppe können Zentren auf der Oberfläche geschaffen werden, die z. B. für eine Polymerisation mit Monomeren zur Bildung eines Kompositmaterials zur Verfügung stehen.^[14, 17, 18, 44, 70, 113] Bei einer Oberflächenfunktionalisierung mit, für eine erwünschte Reaktion befähigten, funktionellen Gruppen kann im späteren Kompositmaterial eine kovalente Anbindung zwischen funktionalisiertem Partikel und Matrix geschaffen werden. Dahingegen liegen bei einer Funktionalisierung ohne zusätzliche funktionelle Gruppen bzw. mit funktionellen Gruppen zum Schutz vor unerwünschten Reaktionen die Partikel im Kompositmaterial vor, aber eine kovalente Anbindung zur Matrix besteht nicht. Der Begriff Partikel bezieht sich dabei auf die Bestandteile der eingesetzten Pulver und Gläser. Abbildung 2.15 gibt einen Überblick der in dieser Arbeit verwendeten Funktionalisierungskomponenten. Beim Einsatz von Funktionalisierungskomponenten mit polymerisierbaren, cyclischen Einheiten wird das Ziel eines geringen Polymerisationsschrumpfes verfolgt.^[8, 9, 11, 12, 114, 115] Bei der Polymerisation von nicht cyclischen Monomeren wie z. B. Styrol und Methylmethacrylat tritt ein Volumenschrumpf vom monomeren Ausgangszustand hin zum Polymer ein. Dies ist zum einen in der Bildung von kovalenten Bindungen zwischen den Monomeren begründet, wodurch sich der intermolekulare Abstand (van der Waals Radius) verringert^[114-117] und zum anderen sind die Polymere in ihren Bewegungsfreiheitsgraden im Vergleich zu den Monomeren eingeschränkt.^[114] Dahingegen liegen beim Einsatz von cyclischen Monomeren, wie z. B. Epoxiden, gespannte Ringe vor,^[87, 118] die durch eine

Ringöffnungspolymerisation Freiheitsgrade gewinnen.^[114] Außerdem erfolgt bei cyclischen Monomeren die Bildung einer neuen Bindung durch einen Bindungsbruch, wobei der geöffnete Ring größere Dimensionen einnimmt als im geschlossenen Zustand.^[117]

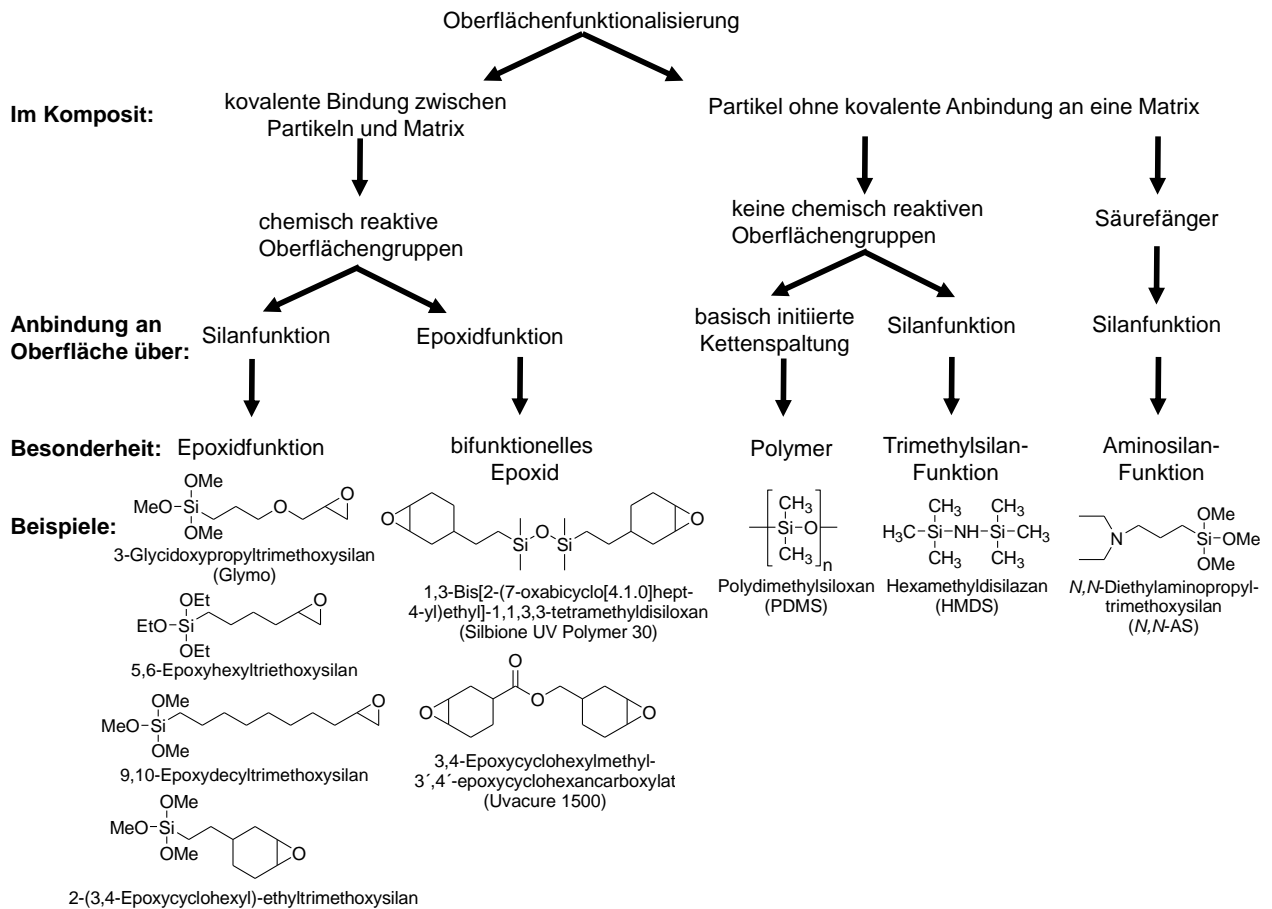


Abbildung 2.15 Zusammenstellung der Funktionalisierungskomponenten, die eine kovalente Bindung zwischen den Partikeln und Matrix ermöglichen und denen, die keine kovalente Bindung hervorrufen, Besonderheiten der einzelnen Komponenten und Beispiele.

Bei der Funktionalisierung der Oberfläche mit Methylsilanfunktionen werden reaktive Zentren der Oberfläche umgesetzt, um somit eine Passivierung der Oberfläche zu ermöglichen.^[119, 120] Gleichzeitig wird dadurch eine Hydrophobierung der Oberfläche erzielt.^[64, 95, 120, 121] Der Unterschied der in Abbildung 2.15 aufgeführten Funktionalisierungskomponenten, die keine kovalente Bindung zwischen Partikel und Matrix hervorrufen, liegt darin, dass bei der Reaktion mit Hexamethyldisilazan (HMDS) lediglich Trimethylsilanfunktionen auf der Oberfläche erzeugt werden^[64, 119, 121] und keine polymeren Strukturen, also keine langen, flexiblen Ketten, wie beim Einsatz von Polydimethylsiloxan (PDMS).^[13, 92, 95a, 106, 120] Diese beiden Funktionalisierungskomponenten können sich bei dem späteren Kompositmaterial unterschiedlich auf die Werkstoffkennwerte auswirken.

Maßgeschneiderte Oberflächenfunktionalisierung durch Kombination verschiedener Funktionalisierungskomponenten

Bisher wurden die verschiedenen Methoden der Oberflächenfunktionalisierung vorgestellt und auf die einzelnen Funktionalisierungskomponenten eingegangen. Zur Generierung einer maßgeschneiderten Oberfläche ist jedoch die Kombination verschiedener Funktionalisierungen und damit auch die Kombination und Abwandlung der verschiedenen Funktionalisierungsmethoden notwendig. Dadurch können die gewünschten Eigenschaften der einzelnen Funktionalisierungskomponenten in Hinblick auf die spätere Anwendung kombiniert werden. Die Umsetzung der verschiedenen Funktionalisierungskomponenten kann sowohl konsekutiv als auch simultan erfolgen, wobei bei der konsekutiven Umsetzung die Reihenfolge der Funktionalisierung eine Rolle spielt. Dabei ist zu beachten, dass unter den einzelnen Funktionalisierungen keine Reaktionen stattfinden sollten und trotz einer bereits bestehenden Funktionalisierung eine weitere Komponente mit der Oberfläche reagieren kann. Jeder Funktionalisierungskomponente wird dabei eine Aufgabe zugeschrieben. Durch das Aufbringen von Epoxidgruppen kann eine kovalente Bindung zwischen dem Füllstoff und der organischen Matrix entstehen, was sich in den Werkstoffkennwerten der späteren Kompositmaterialien widerspiegelt. Jedoch kann eine vorzeitige Ringöffnung der Epoxide durch acide Zentren der Oberfläche hervorgerufen werden. Eine Deaktivierung der aciden Zentren kann mittels Hexamethyldisilazan (HMDS) oder auch Polydimethylsiloxan (PDMS) erfolgen. Auch kann der Einsatz von Stabilisatoren, wie tertiäre Aminosilane, ein vorzeitiges Öffnen der Epoxidgruppen vermindern, durch das Abfangen von Säuren und der Bildung von Salzen. Jedoch muss dabei darauf geachtet werden, dass durch Amine auch eine anionische Ringöffnung der Epoxide initiiert werden kann.^[89, 122-127] Dabei sind *N,N*-Diethylaminosilane weniger reaktiv als *N,N*-Dimethylaminosilane.^[122]

2.2 Oberflächenanalytik

Im Folgenden werden verschiedene Methoden vorgestellt, die zur Oberflächencharakterisierung von anorganischen Materialien herangezogen werden. Von Interesse sind dabei die Bestimmung der Oberflächenpolarität der Füllstoffe vor und nach einer Funktionalisierung und der Anteil der Funktionalisierungskomponente, der auf den Oberflächen vorliegt. Des Weiteren sollen Aussagen über die kovalente Anbindung der Funktionalisierung an der Oberflächen gewonnen werden, inwieweit funktionellen Gruppen

noch in ihrer Ausgangsform vorliegen bzw. ob diese durch den Funktionalisierungsschritt verändert wurden. In Tabelle 2.2 sind die Analysemethoden und die entsprechenden Aussagen, die gewonnen werden können, aufgezeigt.

Tabelle 2.2 Angewandte Charakterisierungsmethoden für die Oberflächenfunktionalisierung anorganischen Füllstoffe und der daraus erhaltenen Informationen.

Analysemethode	Informationsgewinn
Festkörper-NMR-Spektroskopie	$^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR: • Charakterisierung des anorganischen Füllstoffmaterials [37, 57, 66, 92, 121, 128-133] • kovalente Anbindung der Funktionalisierung an die Oberfläche [37, 119, 132, 134] • molekulare Struktur und Beweglichkeit der Funktionalisierung [66, 92, 119, 132, 134, 135] $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR: • chemische Struktur der Kohlenstoffkomponente (Funktionalisierung) [18, 41, 136-138]
Elementaranalyse	Quantitative Bestimmung des C-, H-, N-Gehaltes
IR-Spektroskopie	Detektion von funktionellen Gruppen [34, 57, 86, 133, 136, 139]
Solvatochromieuntersuchungen in Kombination mit UV/Vis-Messungen	Bestimmen der Oberflächenpolarität durch Absorption solvatochromer Sonden [siehe 2.2.1]
Preussmann-Test	Nachweis von Epoxidgruppen auf den Oberflächen durch Umsetzung mit 4-(4-Nitrobenzylpyridin) (NBP) [siehe 2.2.2]
Röntgenphotoelektronen-spektroskopie (XPS)	• Qualitative und quantitative Aussagen zur Oberflächenzusammensetzung des anorganischen Füllstoffes [85c, d, 140] • Allgemeine atomare Strukturmerkmale der Funktionalisierung [85c,d, 140, 141]

Die Solvatochromieuntersuchungen und der Preussmann-Test an Oberflächen werden im Folgenden genauer vorgestellt, da beide Verfahren in dieser Arbeit eine wichtige Rolle bei der Charakterisierung der funktionalisierten Oberflächen spielen. Bei den in Tabelle 2.2 aufgeführten Analysemethoden wird jeweils nur der anorganische Füllstoff untersucht jedoch nicht das gesamte Kompositmaterial. Untersuchungen dazu werden unter Punkt 2.3 genauer beschrieben.

2.2.1 Solvatochromieuntersuchungen

Der Begriff Solvatochromie beschreibt das Phänomen der Änderung der Wellenlänge eines Chromophors beim Übergang von weniger hin zu stark polaren Lösungsmitteln. Dabei treten keine strukturellen Veränderungen im Molekül auf, sondern durch eine zunehmende Polarität des Lösungsmittels wird der energetische Grundzustand oder der erste angeregte Zustand eines Chromophors besser stabilisiert. [142] Eine bessere Stabilisierung des Grundzustandes

eines Moleküls mit Zunahme der Lösungsmittelpolarität führt zu einer höheren Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand. Dies ist im UV/Vis-Absorptionsspektrum als hypsochrome Verschiebung zu beobachten und wird als negative Solvatochromie bezeichnet. Dahingegen ist eine positive Solvatochromie eine bathochrome Verschiebung des UV/Vis-Absorptionsmaximums, was aus einer besseren Stabilisierung des Anregungszustandes mit Zunahme der Lösungsmittelpolarität resultiert.^[142-145] Dieser Zusammenhang ist graphisch in Abbildung 2.16 dargestellt.

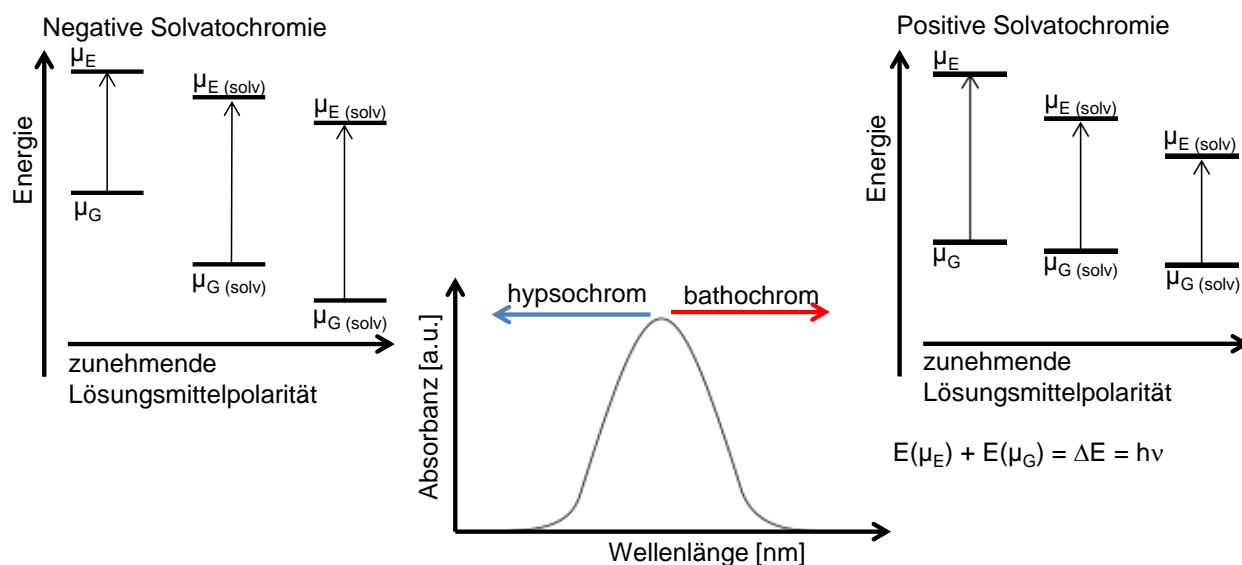


Abbildung 2.16 Lösungsmiteleinfluss auf die Energiedifferenz zwischen Dipolmoment des Grundzustandes (μ_G) und des angeregten Zustandes (μ_E) sowie die Auswirkungen auf die Lage des UV/Vis-Absorptionsmaximums.

Die Lösungsmittelpolarität setzt sich dabei aus einer Vielzahl von spezifischen (Wasserstoffbrückenbindungsdonor-, Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor-, Elektronenpaarakzeptor- und Elektronenpaardonor-) und nichtspezifischen (Induktions-, Coloumb- und Dipol-) Wechselwirkungen zwischen Solut und Solvens zusammen.^[142-145] Zur Beschreibung dieser Einflüsse wurden zahlreiche empirische Polaritätsskalen entwickelt.^[38, 47, 143-147] Die Entwicklung von Multiparameterskalen führt dazu, mehrere Aspekte der Solvation von Chromophoren besser erfassen zu können.^[148] Kamlet und Taft^[149] entwickelten hierzu eine Mehrparametergleichung auf der Grundlage des Konzepts der *linear solvation energy relation* (LSER).^[13, 43, 47, 143-147, 150-155]

$$XYZ = (XYZ)_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^* \quad (\text{Gleichung 2.1})$$

Dabei kann XYZ als das Absorptionsmaximum des Chromophors angenommen werden, α beschreibt die Wasserstoffbrückenbindungsdonorfähigkeit, β die Wasserstoffbrückenbindungsakzeptorfähigkeit und π^* die Dipolarität/Polarisierbarkeit. (XYZ), a , b und s sind lösungsmittelunabhängige Korrelationskoeffizienten.^[13, 43, 47, 146, 147, 150, 151, 154, 156-159] Für die Bestimmung der einzelnen Parameter α , β und π^* eines Mediums werden verschiedene Farbstoffe verwendet, die ein spezifischer Indikator für den entsprechenden Parameter sind.^[13, 43, 146, 150, 157-159] Solvatochrome Sonden können auch Einsatz finden, um Oberflächeneigenschaften abzuschätzen. Dafür wird der solvatochrome Farbstoff auf der Oberfläche adsorbiert, wobei diese wie ein Lösungsmittel wirkt und die Lage des UV/Vis-Absorptionsmaximums beeinflusst.^[13, 38, 43, 45, 47, 146, 147, 151, 154, 157, 159] Von Bedeutung ist bei diesen Untersuchungen der Vergleich von funktionalisierten und unbehandelten Oberflächen, um Auswirkungen einer Funktionalisierung abschätzen zu können. In dieser Arbeit steht die Wasserstoffbrückenbindungsdonorfähigkeit (α) im Mittelpunkt. Als guter Indikator dient hierfür *cis*-Dicyano-*bis*(1,10-phenantrolin)-eisen(II) ($\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$) (Abbildung 2.17).^[13, 43, 47, 146, 150-152] Zur Bestimmung des α -Wertes der Oberfläche werden UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen herangezogen, um mit Hilfe des UV/Vis-Absorptionsmaximums nach Gleichung 2.2 den α -Wert zu berechnen.^[13, 43]

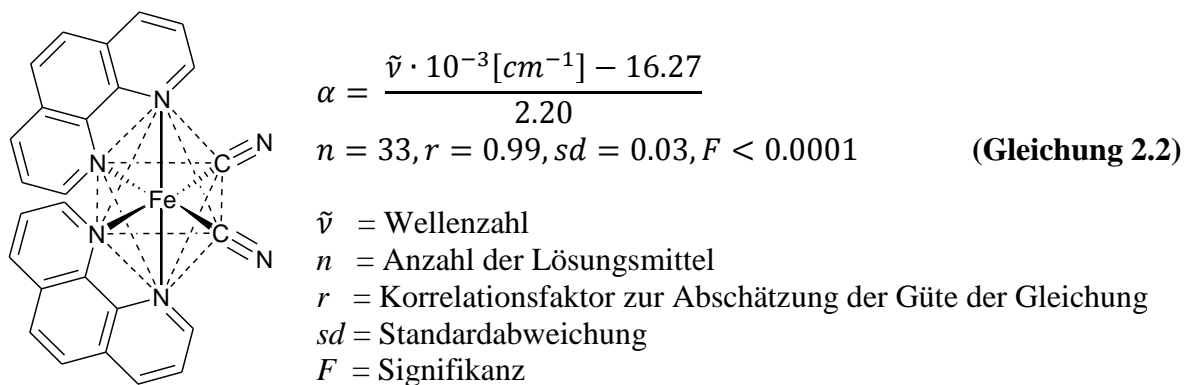


Abbildung 2.17 α -Indikator $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ und die Gleichung zur Berechnung des α -Wertes.

Der solvatochrome Farbstoff $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ wechselwirkt über die Cyanogruppen mit den Lewis-aciden Zentren der Oberfläche, nicht aber mit basischen Zentren. Der Farbstoff weist eine negative Solvatochromie mit zunehmender Polarität der Umgebung (Lösungsmittel oder Oberfläche) auf.^[45] Die hypsochrome Verschiebung resultiert dabei aus dem Metall-Liganden-Charge-Transfer. Durch die Koordination des freien Elektronenpaares der Cyano-Gruppe mit Oberflächen-OH-Gruppen wird die Ligandenfeldstärke vermindert. Dies resultiert in einer energetischen Absenkung des 3d-Niveaus des Eisens. Dahingegen weist das π^* -

Orbital des Phenantrolins keine signifikante Änderung auf, wodurch sich die Energiedifferenz zwischen 3d-Niveau und π^* -Orbital vergrößert. Dies ist in einer Verschiebung des UV/Vis-Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenlängen zu beobachten. Mit Zunahme der Koordinationsstärke zwischen den Cyanogruppen und der Umgebung nimmt die Energiedifferenz zwischen 3d-Niveau und π^* -Orbital weiter zu und die UV/Vis-Absorption verschiebt sich hypsochrom.^[160-162]

2.2.2 Preussmann-Test

Als Preussmann-Test wird allgemein die Reaktion von 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (NBP) mit Alkylierungsreagenzien bezeichnet. Bei dieser Reaktion entsteht ein farbiges Produkt, welches als Indikator für die Anwesenheit von alkylierenden Spezies dient. Dabei erfolgt ein nucleophiler Angriff des Pyridinstickstoffes an dem alkylierenden Reagenz. Durch Deprotonierung der CH_2 -Gruppe im NBP liegt eine zwitterionische Struktur vor, die durch Mesomeriestabilisierung zu dem farbigen *N*-Alkyl-4-(4-nitrobenzyliden)-1,4-dihydropyridin führt. Die Deprotonierung kann durch den Einsatz einer Base katalysiert werden.^[163-165] Die *N*-Alkyl-4-(4-nitrobenzyliden)-1,4-dihydropyridine weisen eine UV/Vis-Absorption von etwa 560 nm auf, die allerdings in Abhängigkeit des eingesetzten Lösungsmittels und der Alkylierungsreagenz stehen kann.^[163, 164, 166, 167] Die UV/Vis-Absorption des Produktes kann UV/Vis-spektroskopisch sowie optisch beobachtet werden.^[164, 166-169] Zu den alkylierenden Substanzen können auch Epoxide gezählt werden.^[166, 167, 169, 170-174] Schematisch ist die Reaktion eines Epoxids mit NBP in Abbildung 2.18 dargestellt.^[163, 165, 170, 174, 175]

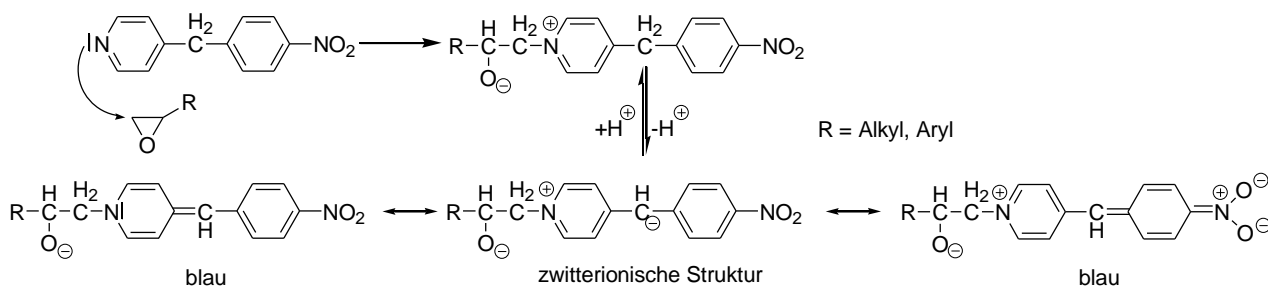


Abbildung 2.18 Reaktion von NBP mit einem Epoxid.

Neben den Epoxiden reagiert eine Vielzahl weiterer Stoffklassen mit NBP, die ausführlich von Preussmann *et al.* studiert wurden.^[163] Dabei stand anfänglich der Nachweis von Alkylierungsmitteln im Mittelpunkt, die eine hohe Reaktivität und somit auch Toxizität aufweisen.^[164, 168, 169, 172] Erste Anwendung fand diese Reaktion bei der Detektion von Senfgas.^[168] Abbildung 2.19 zeigt eine Reaktionslösung von NBP in Aceton vor (A) und nach Zugabe (B) von 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Glymo) und NH_3 . In den dazugehörigen

UV/Vis-Absorptionsspektren und auch optisch in den Lösungen sind deutliche Unterschiede zu erkennen.

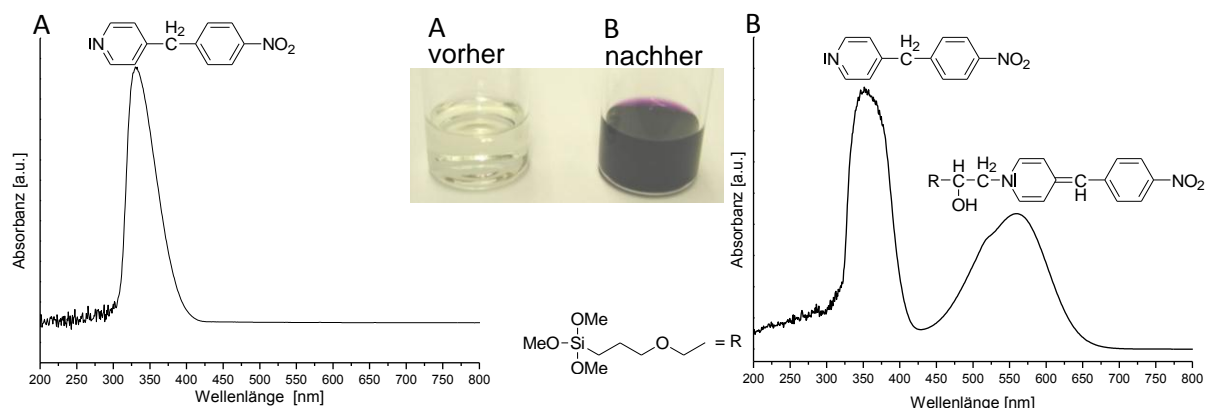


Abbildung 2.19 Reaktionslösung von NBP in Aceton vor (A) und nach (B) Zugabe von Glymo und NH_3 und die dazugehörigen, normierten UV/Vis-Absorptionsspektren.

Anwendungen des Preussmann-Tests finden sich beim Nachweis von Alkylierungsmitteln direkt in Lösung^[176-179], Tropfen der Lösung auf ein mit NBP präpariertes Filterpapier^[164, 170, 171] oder Kieselgel^[166, 171] wie auch durch Aufbringen der zu untersuchenden Reagenz auf einem Dünnschichtchromatografie-Plättchen und anschließendem Besprühen mit NBP-Basen-Lösung.^[172] Bisher nicht beschrieben ist die Anwendung des Preussmann-Tests für die Detektion von kovalent an die Oberfläche angebundene Epoxid-Funktionalisierung. In dieser Arbeit wird dafür eine Methode vorgestellt, deren Idee schematisch in Abbildung 2.20 dargestellt ist.



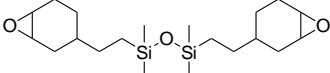
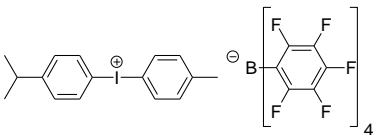

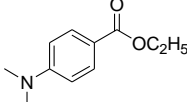
Abbildung 2.20 Schematische Darstellung der Epoxid-Oberflächenfunktionalisierung des anorganischen Füllstoffes und der anschließende Nachweis der Epoxide an der Oberfläche mit Hilfe des Preussmann-Tests.

Durch den Preussmann-Test kann sichergestellt werden, dass nach der Umsetzung der anorganischen Gläser mit einem Epoxid-Funktionalisierer Epoxidgruppen auf den Oberflächen vorliegen. Die Farbreaktion an Oberflächen kann dabei mit bloßem Auge sowie UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden. Vorteile dieser Nachweismethode gegenüber anderen Analysemethoden sind die geringen gerätetechnischen Anforderungen und die schnelle Durchführbarkeit, da mehrere Proben gleichzeitig untersucht werden können.

2.3 Mechanische Untersuchungen – Drei-Punkt-Biegeversuch

Bisher wurden Analysemethoden vorgestellt, die zur Untersuchung der anorganischen Füllstoffe herangezogen werden. Für die Charakterisierung des Kompositmaterials sind Materialkennwerte wie der Biegemodul und die Biegefestigkeit von Bedeutung. Als Prüfmethode wird dafür der Drei-Punkt-Biegeversuch genutzt. Bei diesem Versuch wird ein normierter Prüfkörper (siehe Abbildung 2.21) hergestellt. Dabei werden ca. 70 % des anorganischen Füllstoffes mit ca. 30 % organischer Matrix (siehe Tabelle 2.3) zu einer Paste verarbeitet und anschließend in Form des späteren Prüfkörpers ausgehärtet.

Tabelle 2.3 Zusammensetzung der organischen Matrix bei der Herstellung eines Kompositmaterials.

Bestandteile organische Matrix	Anteil [%]	Funktion
Silbione UV Polymer 30 	96.1	Monomer
Iodoniumsalz 	3.0	Photoinitiator ^[10, 12]
Campherchinon 	0.3	Erhöhung der Lichtausbeute ^[8, 11, 12]
Ethyl-<i>p</i>-dimethylaminobenzoat 	0.6	Photosensibilisator/Beschleuniger: Bildung von Radikalen durch Protonen- und Elektronentransfer ^[8, 11]

Wichtig ist, dass die Prüfkörper an den Kanten keine Pressfahnen aufweisen und keine Luftblasen eingeschlossen sind, da dies die Werkstoffkennwerte verfälschen kann.

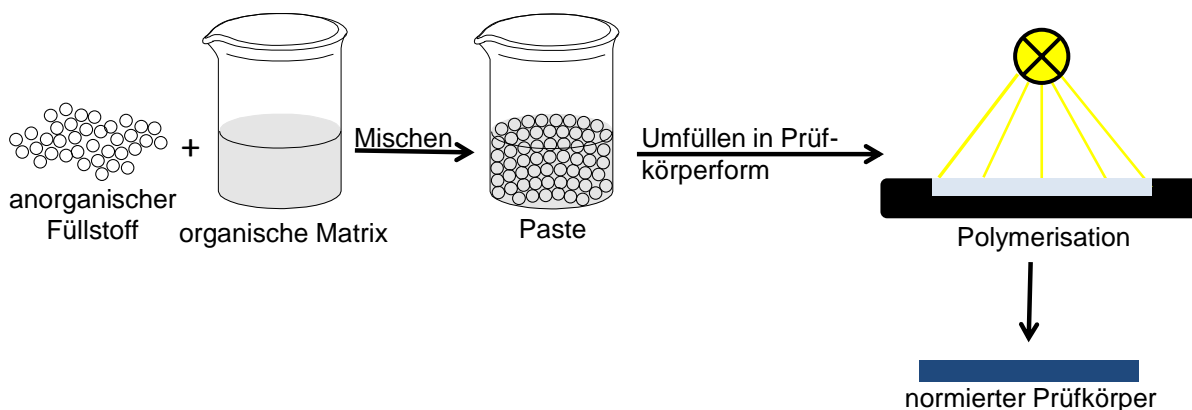


Abbildung 2.21 Herstellung normierter Probekörper für den Drei-Punkt-Biegeversuch.

Beim Drei-Punkt-Biegeversuch handelt es sich um eine zerstörende Werkstoffprüfung, die bei metallischen und nicht metallischen Materialien angewandt wird. Der normierte Prüfkörper wird auf zwei Auflagen positioniert und mittig mit einem axialen Kraftangriff im Winkel von 90 ° bis zum Bruch belastet.^[180]

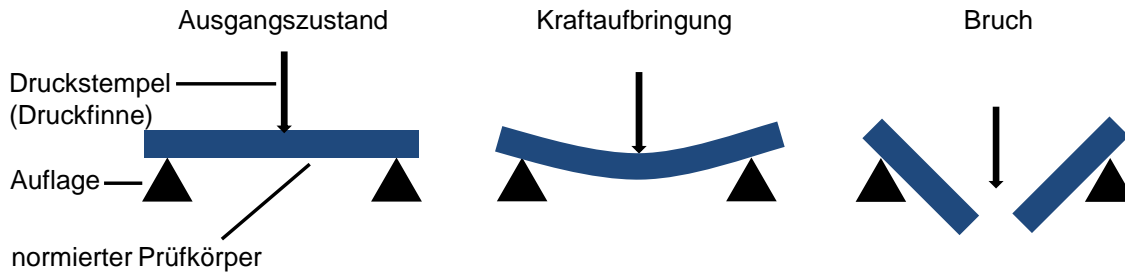


Abbildung 2.22 Schematische Darstellung eines Drei-Punkt-Biegeversuchs.

In einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm wird der Verlauf des Biegeversuchs aufgezeichnet.

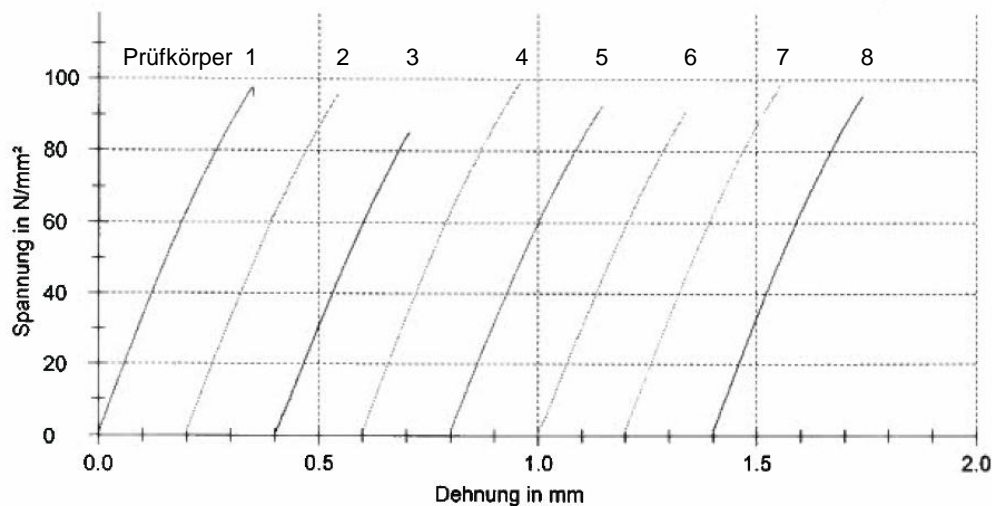


Abbildung 2.23 Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Untersuchungsreihe von acht Probenkörpern eines Kompositmaterials. Mit freundlicher Unterstützung der Ivoclar Vivadent AG.

Die Biegefestigkeit σ entspricht der maximalen Biegespannung, die der Probekörper erträgt und kann aus der maximal aufgebrachten Kraft nach Gleichung 2.3^[180b] berechnet werden.

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \text{ [MPa]}$$

(Gleichung 2.3)

F = maximal ausgeübte Kraft [N]
 l = Abstand zwischen den beiden Auflagen [mm]
 b = Breite in der Mitte des Probekörpers [mm]
 h = Höhe in der Mitte des Probekörpers [mm]

Der Biegemodul E_f stellt das Verhältnis von Spannungs- und Dehnungsdifferenzen dar und lässt sich aus Gleichung 2.4 berechnen.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} [MPa]$$

(Gleichung 2.4)

σ_{fi} = Biegespannung gemessen bei
Durchbiegung s_i [MPa]
 ε_{fi} = Biegedehnung
 $i = 1; 2$

Die Biegedehnung ε_{fi} entspricht der anteiligen Längenänderung eines Elements an der Außenfläche des Probenkörpers mittig zwischen den Auflageflächen und wird mit Gleichung 2.5 berechnet.

$$\varepsilon_{fi} = \frac{6 \cdot s_i \cdot h}{l^2}$$

(Gleichung 2.5)

s_i = Durchbiegung [mm]

Dabei wird die Durchbiegung s , mittig zwischen den beiden Auflagen bestimmt und entspricht der Verschiebung von Ober- oder Unterseite zur Ausgangslage des Prüfkörpers während des Biegeversuchs.^[180a] Die Bestimmung des Biegemoduls ist für Kompositmaterialien nicht genormt, da bei der Herstellung viele Faktoren wie Füllgrad und Art der Funktionalisierung den Biegemodul beeinflussen und somit eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Kompositmaterialien schwierig ist.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Funktionalisierung von Oberflächen wird in dieser Arbeit unterteilt in Primärfunktionalisierung, beim Einsatz einer Funktionalisierungsreagenz, Sekundärfunktionalisierung, beim Einsatz von zwei Funktionalisierungskomponenten und Tertiärfunktionalisierung bei der Verwendung von drei Funktionalisierungsreagenzien. Das Ziel maßgeschneiderter Oberflächeneigenschaften eines anorganischen Materials kann durch die Kombination verschiedener Funktionalisierungskomponenten erreicht werden. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen auf dem Weg zur maßgeschneiderten Oberflächenfunktionalisierung vorgestellt.

3.1 Primärfunktionalisierung mit Epoxysilanen

Im Abschnitt 2.1.2 wurden die verschiedenen Funktionalisierungsreagenzien vorgestellt. Dabei erfolgte eine Unterscheidung zwischen Funktionalisierungskomponenten, die eine kovalente Bindung von Partikeln und Matrix ermöglichen und denen, die keine kovalente Bindung hervorrufen. Eine kovalente Anknüpfung zwischen Partikel und organischer Matrix kann durch Trialkoxysilanen mit chemisch reaktiven Gruppen oder auch Bisepoxiden ermöglicht werden. Ein Beispiel dafür sind Epoxysilane, wodurch, nach der Umsetzung mit einer Oberfläche, kovalent an der Oberfläche gebundene Epoxidgruppen vorliegen, die mit weiteren Epoxymonomeren reagieren können.

Keine kovalente Anknüpfung zwischen Partikel und organischer Matrix kann durch eine Funktionalisierung mit Polydimethylsiloxan (PDMS), Hexamethyldisilazan (HMDS) und Aminosilanen hervorgerufen werden. Durch diese Funktionalisierungskomponenten werden auf den Oberflächen Polydimethylsiloxan- und Trimethylsilanstrukturen erzeugt, die für keine weiteren Reaktionen zur Verfügung stehen. Nach der Umsetzung mit einem Aminosilan befinden sich Aminogruppen an der Oberfläche, die als Säurefänger fungieren können und Salze an den Oberflächen bilden. Dieses Verhalten wird als Schutzreaktion genutzt, um bei einer Mehrfachfunktionalisierung das frühzeitige Öffnen von Epoxidgruppen durch Säuren zu vermeiden. Nachfolgend werden die Epoxidfunktionalisierungen verschiedener anorganischer Materialien und die Funktionalisierung mit verschiedenen Epoxysilanen vorgestellt.

3.1.1 Epoxidfunktionalisierung von Silika, Gläsern und Metalloxiden

Die Funktionalisierung von Mischglasoberflächen wie den Alumosilikaten SIRAL, dem Sr- und Ba-Glas sowie dem reinen Feststoff MgO und den verschiedenen Silikaten Aerosil® 300, KG 60, Sunsppheres und OX 50 mit Epoxidsilanen kann über eine Trialkoxysilanfunktion erfolgen. Die Oberflächenfunktionalisierung wird mit 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Glymo) im Lösungsmittel Toluol unter Rückfluss durchgeführt. Eine erste Einschätzung der Reaktion kann anhand der elementaranalytisch ermittelten Kohlenstoffwerte erfolgen (Abbildung 3.1).

Probe	BET [m ² /g]	C [%]	
		ermittelt	theoret.
SIRAL 30	470 ^[48]	3.17	3.09–3.52
SIRAL 40	500 ^[48]	3.03	3.06–3.49
SIRAL 50	381 ^[181]	3.17	3.09–3.52
Sr-Glas	13 ¹⁾	0.80	3.05–3.48
Ba-Glas	10 ¹⁾	0.23	3.09–3.52
KG 60	423 ^[181]	2.88	3.05–3.48
Sunsppheres	24 ^[53]	0.87	3.12–3.56
OX 50	50 ¹⁾	0.43	3.05–3.48
Aerosil® 300	300 ^[182]	1.60	3.10–3.54
MgO	> 7.3 ^[183]	3.84	3.11–3.55

¹⁾ eigene BET-Messungen

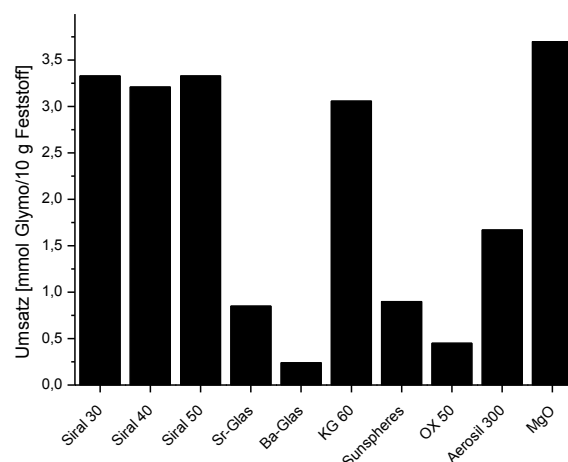


Abbildung 3.1 Spezifische Oberfläche und elementaranalytische Kohlenstoffwerte der Glymo-Funktionalisierung.

Der theoretische Kohlenstoffwert berechnet sich aus der eingesetzten Menge der Funktionalisierungskomponente Glymo und der des anorganischen Materials. Für diesen Wert wird ein Bereich angegeben, da die kovalente Anbindung des Glymos an die Oberfläche einfach (höchster Wert), zweifach oder dreifach (kleinster Wert) erfolgen kann. Zur Vereinfachung der Diskussion der ermittelten Kohlenstoffwerte wird von einer Einfachanbindung des Glymos an die Oberfläche und dem Vorliegen von zwei Methoxygruppen ausgegangen. Somit wurde für das MgO ein Umsatz von annähernd 100 % und für die Alumosilikate SIRAL ein Umsatz von ca. 90 % erzielt. Für KG 60 wird eine Umsetzung von über 80 % erreicht. Jedoch wurde für die weiteren Silikate Aerosil® 300 und Sunsppheres ein Umsatz kleiner 50 % erzielt und den geringsten Umsatz unter den Silikaten von 14 % weist OX 50 auf. Für die Mischgläser Sr- und Ba-Glas wurden Umsätze von 26 % und 7 % erhalten. Eine Begründung für die teilweise hohen aber auch geringen Funktionalisierungen kann in den Eigenschaften der einzelnen Feststoffe gefunden werden. Die Alumosilikate

weisen eine acide^[47, 49] und MgO eine basische^[56] Oberfläche auf. Ein Sol-Gel-Prozess kann durch Basen aber auch Säuren katalysiert werden.^[19, 68, 79, 80] Somit könnten zum einen die einzelnen SIRAL-Proben als Säuren und die MgO-Oberfläche als Base fungieren, die eine Sol-Gel-Reaktion der Funktionalisierungskomponente Glymo initiieren. Zum anderen können die Oberflächen als Matrix und somit als Anbindungsstelle für die Silane dienen. Auch die spezifische Oberfläche kann den Umsetzungsgrad beeinflussen. Bei den Silikaten ist mit abnehmender spezifischer Oberfläche eine Abnahme des Umsetzungsgrades zu verzeichnen. Die Mischgläser Sr- und Ba-Glas weisen ebenfalls nur eine geringe spezifische Oberfläche auf und dadurch auch eine geringe Oberflächenfunktionalisierung. Jedoch zeigt sich im Vergleich beider eine höhere Funktionalisierung für das Sr-Glas, welche auf einen geringen Anteil von Fluorid-Ionen zurückgeführt werden kann (siehe Tabelle 2.1), die eine Initiierung eines Sol-Gel-Prozesses ermöglichen. Dies trifft nicht für das Ba-Glas zu. Aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche von Sr-Glas werden alternative Varianten geprüft, um den Umsatz zu erhöhen.

3.1.2 Funktionalisierung von Sr-Glas mit verschiedenen Epoxysilanen

Der Einsatz verschiedener Funktionalisierungsreagenzien kann sich auf den Funktionalisierungsgrad einer Oberfläche auswirken. In Abbildung 3.2 sind die verwendeten Epoxysilane dargestellt mit denen Sr-Glas umgesetzt wurde, um eine höhere Funktionalisierung zu erzielen.

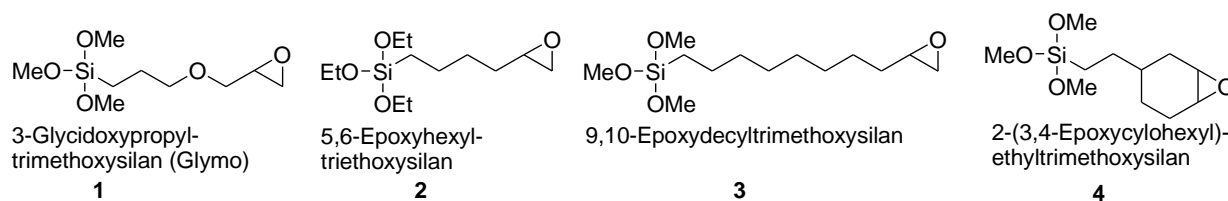


Abbildung 3.2 Epoxysilane zur Oberflächenfunktionalisierung von Sr-Glas.

Alle Epoxysilane sind kommerziell erhältlich, unterscheiden sich jedoch bezüglich ihrer Reaktivität. Dabei kann 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Glymo, **1**) in dieser Reihe als Vergleichsepoxyasilan angesehen werden. 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan (**2**) weist eine ähnliche Struktur wie Glymo auf, jedoch sind die Ethoxygruppen bei der Oberflächenfunktionalisierung reaktionsträger als Methoxygruppen.^[68] 9,10-Epoxydecyltrimethoxysilan (**3**) trägt eine längere Alkylkette zwischen Epoxidfunktion und Silaneinheit als Glymo und 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan (**4**) weist eine höhere Reaktivität der Epoxygruppe auf.^[67, 184] Die Umsetzung von Sr-Glas und den Epoxidfunktionalisierern erfolgt

ebenfalls in Toluol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Die Kohlenstoffwerte der Epoxysilan-funktionalisierten Sr-Gläser sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1 Epoxysilan-funktionalisierte Sr-Gläser.

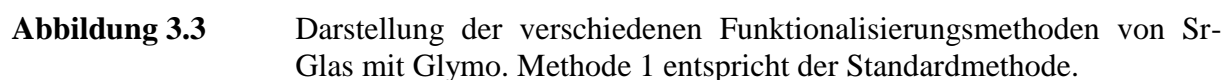
Probe	Epoxysilan	Reaktions- bedingung	C [%]	
			ermittelt	theoret.
Sr-Glas	-	-	0.25*	0.00
PS-07-37	1	110 °C; 5 h	0.80	3.05–3.48
PS-07-34		RT; 24 h	0.71	2.77–3.16
PS-08-22	2	110 °C; 5 h	0.81	3.71–4.64
PS-08-23		RT; 24 h	0.59	3.63–4.55
PS-08-34	3	110 °C; 5 h	1.02	4.76–5.06
PS-08-35		RT; 24 h	0.75	4.91–5.21
PS-08-24	4	110 °C; 5 h	1.00	3.90–4.24
PS-08-25		RT; 24 h	0.83	3.90–4.24

* CO₂ kann zu Carbonatspuren führen.

Die ermittelten Kohlenstoffwerte liegen für alle Proben unter den theoretischen Werten. Jedoch ist die Tendenz zu erkennen, dass bei einer höheren Reaktionstemperatur für alle Epoxysilan-funktionalisierten Sr-Gläser ein höherer Kohlenstoffwert trotz kürzerer Reaktionszeit ermittelt wird. Die höchste Funktionalisierung wird bei 110 °C mit Glymo (ca. 25–29 %) und die geringste Funktionalisierung mit dem reaktionsträgeren 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan (**2**) (ca. 17–22 %) erhalten. Bei der Reaktion von Sr-Glas mit den Epoxysilanen bei Raumtemperatur für 24 Stunden wiederholt sich dieser Trend. Der Grund für die geringe Funktionalisierung beim Einsatz von **2** liegt an der geringeren Reaktivität der Ethoxygruppen gegenüber der Methoxygruppen. Da die prozentuell höchste Umsetzung mit Glymo erfolgte, werden im Folgenden verschiedene Methoden zur Funktionalisierung von Sr-Glas mit Glymo angewandt.

3.1.3 Variation der Funktionalisierungsmethode von Sr-Glas mit Glymo

Zur Erhöhung der Funktionalisierung von Sr-Glas mit Glymo, können verschiedene Parameter der Reaktion verändert werden. Dies beinhaltet z. B. eine Vorbehandlung des Sr-Glases, Veränderungen der eingesetzten Menge an Glymo und Variation der Reaktionsbedingungen. Durch Trocknung des Sr-Glases vor der Umsetzung mit Glymo wird Wasser von der Oberfläche desorbiert. Durch die anschließende Kondensation von M-OH-Gruppen können sich neue M-O-M-Brücken bilden, die bei einer anschließenden Umsetzung mit Glymo als reaktive Zentren zur Verfügung stehen.^[38, 41, 71] Jedoch bleibt der Effekt eines höheren Umsatzgrades aus, wie auch bei der Erhöhung der eingesetzten Menge an Glymo. In



Bei den verschiedenen Funktionalisierungsmethoden wird zum einen mit Methode 2 eine veränderte Reaktionsführung im Vergleich zur Standardmethode untersucht und zum anderen findet mit den Methoden 3, 4 und 5 der Sol-Gel-Prozess Anwendung. Bei den Sol-Gel-Methoden kann durch eine zusätzliche Zugabe von Tetraethoxysilan (TEOS) ein Glymo-TEOS-Kondensat entstehen, wodurch eine höhere Funktionalisierung des Sr-Glases ermöglicht wird. Bei einer vollständigen Umsetzung aller Alkoxygruppen des TEOS's und Glymos kann sich ein Glymo-funktionalisiertes SiO_2 -Gerüst bilden (Abbildung 3.4).



Ziel der Sol-Gel-Funktionalisierungen ist die Bildung von kleineren Agglomeraten, die Alkoxygruppen oder Silanolgruppen aufweisen und darüber eine kovalente Anbindung an die Sr-Glasoberfläche ermöglichen (Abbildung 3.5). Somit kann im Vergleich zur Umsetzung von Sr-Glas mit Glymo eine höhere Abdeckung der Oberfläche erreicht werden.

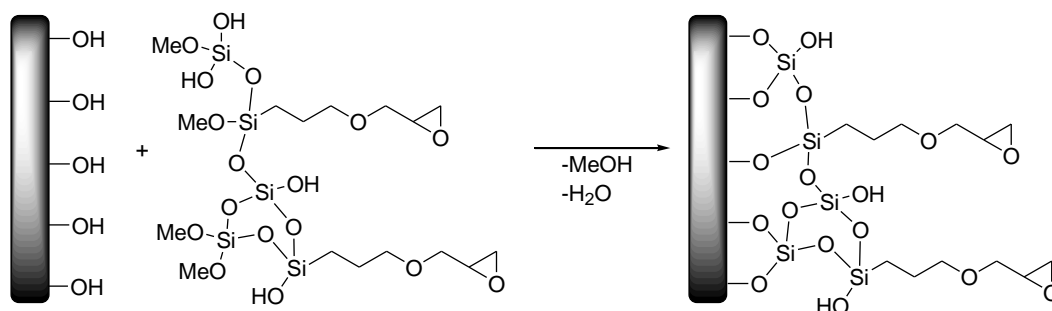


Abbildung 3.5 Oberflächenfunktionalisierung mit einem Glymo-TEOS-Kondensat.

Einzelne Sol-Gel-Untersuchungen werden ausschließlich mit Glymo durchgeführt. Dabei entstehen ebenfalls Agglomerate, die anschließend an die Oberfläche gebunden werden. Außerdem unterscheiden sich die Sol-Gel-Untersuchungen in weiteren Punkten (siehe Abbildung 3.3):

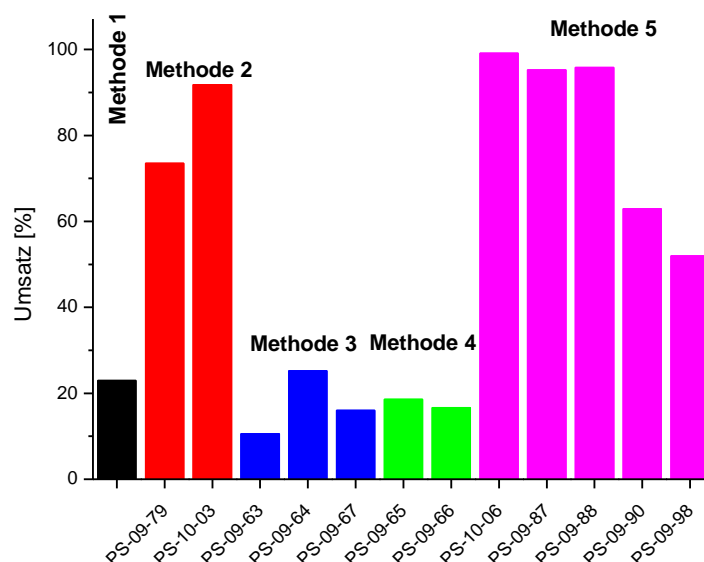
- Zum einen die Bildung der Agglomerate aus Glymo bzw. Glymo-TEOS in Gegenwart von Sr-Glas und zum anderen die Vorkondensation von Glymo bzw. Glymo-TEOS^[21, 185, 186] und die anschließende Umsetzung mit Sr-Glas,
- Die Methoden 3 und 4 beinhalten einen Trennungs- und Reinigungsschritt, um nicht angebundenes Agglomerat, Glymo und TEOS zu entfernen. Dahingegen weist Methode 5 ein Entfernen des Lösungsmittels nach Zugabe des Sr-Glases und Suspension des Reaktionsgemisches auf. Somit verbleiben auch nicht angebundene Agglomerate, Glymo und TEOS auf der Sr-Glasoberfläche und können durch den anschließenden Trocknungsschritt weiter vernetzt werden,
- Die Variation der einzelnen Reaktionskomponenten kann Einfluss auf den Sol-Gel-Prozess nehmen. Bei der Umsetzung von Glymo + TEOS mit H₂O, Methanol und HCl als Katalysator entsteht nach 4 h bei 80 °C eine viskose Mischung, die in Methanol gelöst werden kann. Wird jedoch nur Glymo mit H₂O, Methanol und HCl umgesetzt, so liegt unter gleichen Reaktionsbedingungen ein Gel vor, welches aufgrund seiner Unlöslichkeit in Methanol nicht mit Sr-Glas umgesetzt werden kann. Erfolgt die Umsetzung allerdings ohne HCl, so ist das resultierende Kondensat in Methanol löslich und kann weiter umgesetzt werden.

Tabelle 3.2 Zusammenstellung der ermittelten und theoretischen Kohlenstoffwerte von Glymo-funktionalisierten Sr-Gläsern nach verschiedenen Reaktionsmethoden.

Probe	Methode	Eingesetzte Komponenten; Lösungsmittel	C [%]	
			ermittelt	theoret.
PS-07-37 ^b	1	Glymo; Toluol	0.80	3.05–3.48
PS-09-79 ^d	2	Glymo; Toluol	2.61	3.12–3.55
PS-10-03 ^b		Glymo; Toluol	3.27	3.12–3.56
PS-09-63 ^b	3	Glymo/H ₂ O; Ethanol	0.47	3.90–4.43
PS-09-64 ^b		Glymo/TEOS/H ₂ O; Ethanol	0.57	1.97–2.26
PS-09-67 ^b		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Ethanol	0.50	2.73–3.12
PS-09-65 ^b	4	Glymo/TEOS/H ₂ O; Ethanol	0.58	2.73–3.12
PS-09-66 ^b		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Ethanol	0.52	2.73–3.12
PS-10-06 ^{a, b}	5	Glymo/H ₂ O; Methanol	2.39	2.11–2.41
PS-09-87 ^{a, b}		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	2.21	2.03–2.32
PS-09-88 ^{c, b}		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	2.30	2.10–2.40
PS-09-90 ^{a, d}		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	1.69	2.03–2.32
PS-09-98 ^{a, b, e}		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	2.60	3.80–4.31

^a)30 min Umsetzung, ^b)50 °C Vakuumtrocknung, ^c)12 h Umsetzung, ^d)100 °C Vakuumtrocknung, ^e)Einsatz der doppelten Menge Glymo

Die Kohlenstoffwerte weisen eine deutliche Abhängigkeit von der angewandten Funktionalisierungsmethode auf. Durch Einengen der Reaktionsmischung bei Methode 2 und 5 werden signifikant höhere Kohlenstoffwerte erhalten, da auch nicht kovalent gebundene Funktionalisierer auf dem Sr-Glas verweilt. Die prozentualen Umsetzungen sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

**Abbildung 3.6**

Prozentualer Umsatz der Glymo-Funktionalisierung nach verschiedenen Funktionalisierungsmethoden von Sr-Glas. Für die Auftragung der einzelnen Werte wird angenommen, dass TEOS vollständig zu SiO₂ umgesetzt wurde und Glymo einfach gebunden ist.

Das Einengen der Reaktionsmischung nach Methode 2 und 5 kann auch zum Aufbau von Multischichten der Funktionalisierungskomponente Glymo bzw. den Glymo-TEOS-Kondensaten führen. Für die Proben PS-09-79, PS-09-90 und PS-09-98 wurde im Gegensatz zu den anderen Proben nach Methoden 2 und 5 ein deutlich geringerer Umsatz erzielt. Die Proben PS-09-79 und PS-09-90 unterscheiden sich insofern, dass eine Trocknungstemperatur von 100 °C statt 50 °C gewählt wurde. Dies deutet auf eine nicht vollständige Umsetzung von TEOS und Glymo hin, welches im anschließenden Trocknungsschritt bei einer Temperatur von 100 °C entfernt wird, wodurch der Kohlenstoffgehalt der Proben sinkt. Bei der Probe PS-09-98 wurde die Menge an eingesetztem Glymo verdoppelt, jedoch wird keine Verdopplung der Umsetzung mit dem Sr-Glas erhalten. Somit könnte nicht umgesetztes Glymo und TEOS in diesem Fall bereits bei einer Vakuumtrocknung von 50 °C von der Oberfläche entfernt werden.

3.1.3.1 Extraktionsuntersuchungen

Mit Hilfe von Extraktionsuntersuchungen an den nach Methode 1 bis 5 funktionalisierten Sr-Gläsern kann ein Rückschluss erfolgen, ob ein Teil der Funktionalisierung lediglich an der Oberfläche adsorbiert wurde und somit nicht kovalent vorliegt. Die Funktionalisierungsmethode 1, 3 und 4 weisen einen Waschvorgang auf, somit werden adsorbiertes Glymo bzw. Glymo-TEOS von der Oberfläche entfernt. Dahingegen wird bei den Funktionalisierungsmethode 2 und 5 das Lösungsmittel komplett entfernt. Dies kann dazu führen, dass auch nicht kovalent gebundene, lösliche Funktionalisierungskomponenten nach der Umsetzung auf der Sr-Glasoberfläche vorliegen. Um dies genauer zu untersuchen wurden Extraktionsuntersuchungen (Tabelle 3.3) an den Probe PS-09-79, PS-10-03 (Methode 2), PS-09-88 und PS-09-90 (Methode 5) durchgeführt.

Tabelle 3.3 Vergleich von Proben funktionalisiert nach den Methoden 2 und 5 vor und nach der Extraktion.

Probe	Methode	Eingesetzte Komponenten; Lösungsmittel	C [%] vor	C [%] nach
			Extraktion	
PS-09-79 ^a	2	Glymo; Toluol	2.61	2.63
PS-10-03 ^b		Glymo; Toluol	3.27	2.06
PS-09-88 ^b	5	Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	2.30	1.84
PS-09-90 ^a		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	1.69	1.81

^a) Vakuumtrocknung bei 100 °C; ^b) Vakuumtrocknung bei 50 °C

Diese Untersuchungen zeigen, dass für die bei 100 °C getrockneten Proben PS-09-79 und PS-09-90 nach der Extraktion mit Ethanol keine Abnahme des Kohlenstoffwertes zu verzeichnen

ist. Das lässt darauf schließen, dass eine kovalente Anbindung der Funktionalisierung am Sr-Glas vorliegt oder teilweise unlösliche Agglomerate gebildet wurden, die zusätzlich zum funktionalisierten Sr-Glas vorliegen. Hingegen weisen die bei 50 °C vakuumgetrockneten Proben nach der Extraktion eine Abnahme des Kohlenstoffwertes von 20 % (PS-09-88) bzw. 37 % (PS-10-03) auf. Somit liegt nach einer Trocknung bei 50 °C nicht die gesamte Funktionalisierungskomponente kovalent gebunden bzw. vernetzt vor und es ist möglich, einen Teil durch Extrahieren zu entfernen. Fraglich ist nun, wann die kovalente Anbindung bzw. Vernetzung der Glymo- bzw. Glymo-TEOS-Agglomerate an das Sr-Glas erfolgt. Hierfür wurde Sr-Glas mit einem nach Methode 5 vorkondensierten Glymo-TEOS-Reaktionsgemisch versetzt, aber das Lösungsmittel wurde nicht komplett entfernt, sondern der Feststoff filtriert und gewaschen. Für diese Probe wurde lediglich ein Kohlenstoffwert von 0.5 % (theoretisch: 1.93–2.21 %) ermittelt. Dies zeigt, dass die kovalente Anbindung der Sol-Gel-Agglomerate erst durch das Einengen des Lösungsmittels und dem anschließenden Trocknungsschritt in größerem Maße erzielt wird.

3.1.4 Analytik von Epoxid-funktionalisierten Oberflächen

Die elementaranalytischen Kohlenstoffwerte können als erster Indikator für eine erfolgte Funktionalisierung genutzt werden. Jedoch kann keine Aussage über eine kovalente Anbindung oder lediglich Adsorption einer Funktionalisierung getroffen werden. Des Weiteren sind auch keine Rückschlüsse auf die Struktur der Funktionalisierung möglich. Verschiedene spektroskopische Untersuchungen der Proben können darüber Aufschluss geben.

3.1.4.1 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen

Der Nachweis einer kovalenten Anbindung der Funktionalisierungskomponente an die Oberfläche von Gläsern kann mittels $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie erfolgen. Anhand der auftretenden Q-Signale (Quartär-Signal) sind Aussagen zum Feststoff möglich. Q-Signal verursachende Struktureinheiten stammen von Siliciumatomen, die vier Bindungen zu Sauerstoffatomen aufweisen. Diese können in Q₁-, Q₂-, Q₃- und Q₄-Signale unterteilt werden und treten bei ca. –80 bis –110 ppm auf.^[37, 119, 121, 128, 130, 132, 134, 187] Dabei gibt die Zahl die Anzahl von Si-O-Si-Bindungen an. Q₁-Signale werden von Siliciumatomen hervorgerufen, welche drei OH-Gruppen aufweisen und Q₄-Signale von Siliciumatomen, welche vier Si-O-Si-Bindungen aufweisen und sich somit im Inneren (der Matrix) eines Feststoffes befinden. Drei OH-Gruppen an einem Siliciumatom (Q₁) treten an

Silikaoberflächen selten auf, dafür liegen vermehrt geminale (Q_2) und isolierte (Q_3) Silanolgruppen vor.^[188] Eine kovalente Anbindung eines Alkoxysilans an einer Oberfläche kann durch T-Signale (Tertiär-Signal) im $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum im Bereich von ca. -53 ppm bis -68 ppm beobachtet werden. T-Signale stammen von Siliciumatomen, die drei Bindungen zu Sauerstoffatomen aufweisen und eine Bindung zu einem organischen Rest.^[132] Auch hier kann eine Unterteilung in T_1 -, T_2 - und T_3 -Signale erfolgen, je nach Anzahl der Si-O-Si-Bindungen.^[37] Die Angaben für $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren treffen vor allem für reine Silika zu. In Abbildung 3.7 sind die $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der Ausgangsmaterialien Sr-Glas und KG 60 und der jeweiligen nach Methode 1 Glymo-funktionalisierten Proben dargestellt. KG 60, welches ein reines Silika ist, dient hierbei als Vergleichsmaterial.

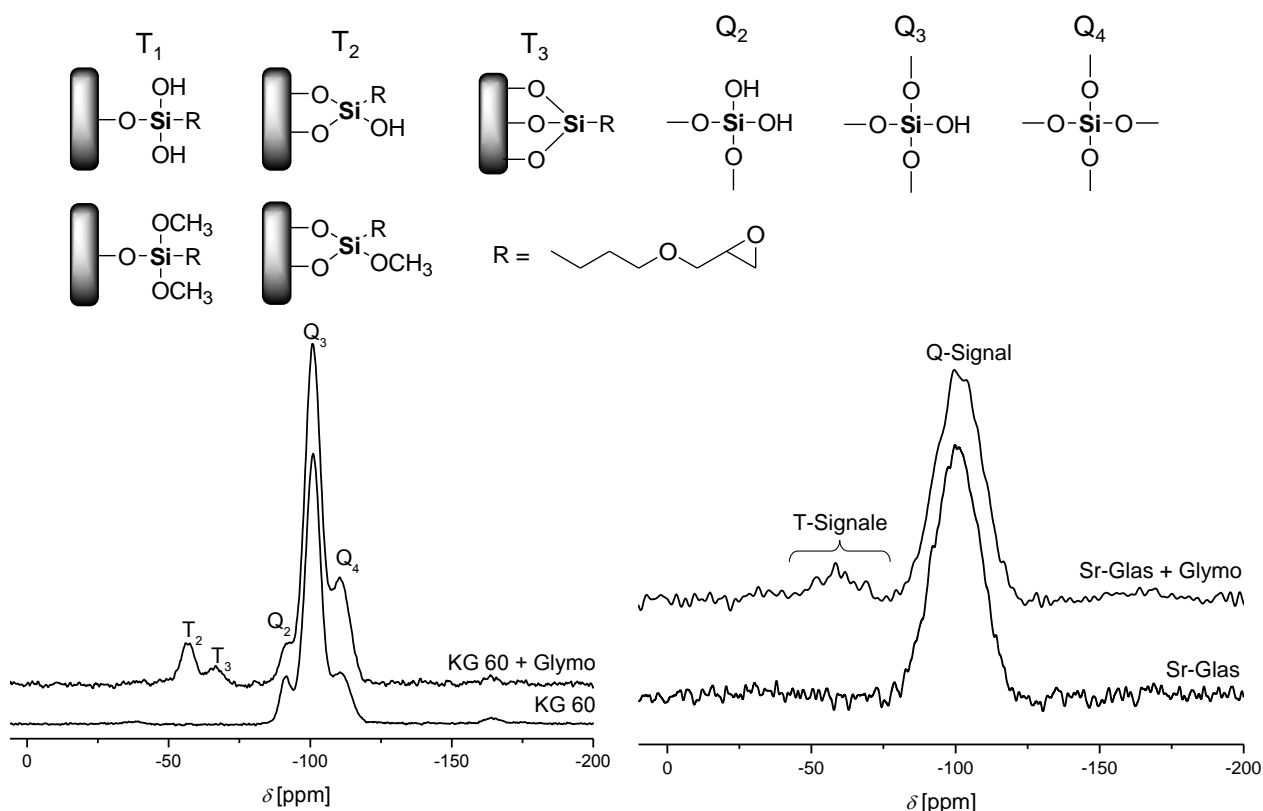


Abbildung 3.7 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der Ausgangsmaterialien KG 60 (links) und Sr-Glas (rechts) und den jeweiligen nach Methode 1 mit Glymo funktionalisierten Proben.

KG 60 wie auch Sr-Glas weisen Q-Signale der Matrix auf, jedoch sind beim Vergleich beider Ausgangsmaterialien deutliche Unterschiede zu erkennen. Für KG 60 können Q_2 - (-92 ppm), Q_3 - (-101 ppm) und Q_4 -Signale (-110 ppm) beobachtet werden. Beim Vergleich des Ausgangsmaterials und des Glymo-funktionalisierten KG 60 zeigt sich eine Veränderung der Q-Signale. Das Q_2 -Signal ist nach der Funktionalisierung nur noch als Schulter zu erkennen.

Im Vergleich dazu ist lediglich ein Q-Signal bei -100 ppm für das Sr-Glas zu beobachten. Dies kann auf die komplexe Zusammensetzung des Glases (siehe Tabelle 2.1) zurückgeführt werden, wodurch die einzelnen Q-Signale verschoben sind und nur ein breites Signal ergeben. Die Ursache dafür liegt in der Substitution von Si-Kationen gegen andere Kationen, die sich in Koordinationszahl und Elektronegativität unterscheiden, was zu einer Änderung der Si-O-Si-Bindung und Verzerrung des SiO_4 Tetraeders führt.^[128-130]

In den $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren des funktionalisierten KG 60 und Sr-Glases stammen die T-Signale von der Funktionalisierungskomponente Glymo, die auf eine kovalente Anbindung zurückzuführen sind. Die Glymo-funktionalisierte Probe KG 60 weist ein T_2 -Signal bei -56 ppm und ein T_3 -Signal bei -63 ppm auf.^[189] Für das Glymo-funktionalisierte Sr-Glas sind die T-Signale im Bereich von -52 ppm bis -69 ppm zu beobachten. Eine Unterteilung ist nicht möglich, da sich diese Signale kaum aus dem Hintergrundrauschen hervorheben. Dies kann auf einen geringen Umsatz bei der Funktionalisierung zurückgeführt werden, was mit den geringen Kohlenstoffwerten korreliert. Die $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der mit 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan (2), 9,10-Epoxydecyltrimethoxysilan (3) und 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan (4) umgesetzten Sr-Gläser sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

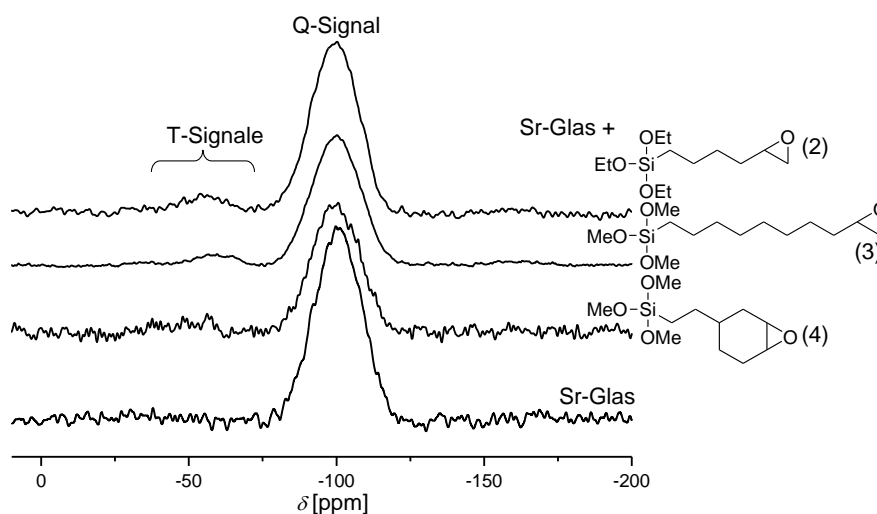


Abbildung 3.8 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von Sr-Glas funktionalisiert mit drei unterschiedlichen Epoxysilanen.

Für diese Proben ist ebenfalls nur ein Q-Signal des Sr-Glases bei -100 ppm zu beobachten. Von den Epoxysilanen stammen die T-Signale im Bereich von ca. -31 ppm bis -72 ppm, die auf eine kovalente Anbindung der Funktionalisierungskomponente an das Sr-Glas zurückzuführen sind. Die T-Signale treten auch bei diesen Proben kaum aus dem Hintergrundrauschen hervor, was hier ebenfalls auf einen geringen Umsatz bei der Funktionalisierung zurückgeführt werden kann.

Mit den Reaktionsmethoden 2 und 5 können bei der Funktionalisierung von Sr-Glas höhere Kohlenstoffwerte erzielt werden. Bei Anwendung des Sol-Gel-Prozesses mit Glymo und TEOS (Methode 5) können komplexe Agglomerate gebildet werden (Abbildung 3.9). Dahingegen wird lediglich ein geringerer Vernetzungsgrad durch das Einengen der Funktionalisierungskomponente Glymo (Methode 2) erreicht. Die $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren des Sr-Glases, funktionalisiert nach Methode 2 und 5, sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

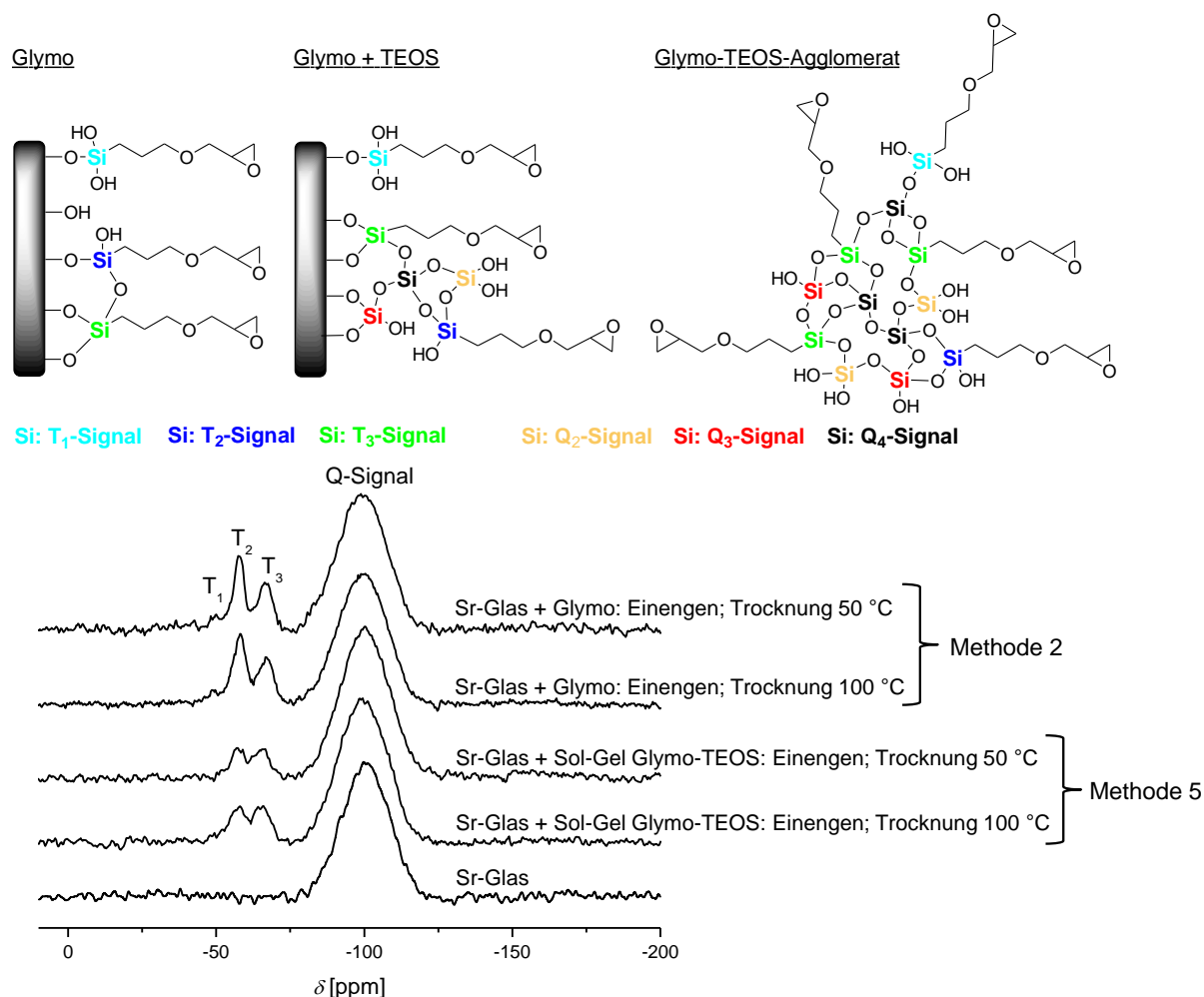


Abbildung 3.9 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der nach Methode 2 und 5 funktionalisierten Sr-Gläser und mögliche Strukturen auf den Oberflächen von Sr-Glas und Agglomerate aus Glymo und TEOS.

Bei der Betrachtung der $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren ist auch die verwendete Funktionalisierungsmethode mit einzubeziehen. Bei den Proben, funktionalisiert nach Methode 2 und 5, ist in den Spektren nur ein Q-Signal bei -100 ppm zu beobachten. Durch Anwendung des Sol-Gel-Prozesses (Methode 5) können Agglomerate gebildet werden, welche durch die Vernetzung von Glymo und TEOS Silicium-Spezies bilden, die ebenfalls Q-Signale hervorrufen. Jedoch sind keine zusätzlichen Q-Signale nach der Funktionalisierung

des Sr-Glases nach Methode 5 zu beobachten. Wie bereits beim Ausgangsmaterial Sr-Glas diskutiert, kann die Ursache dafür die komplexe Zusammensetzung des Sr-Glases sein, wodurch eine Verschiebung der Q-Signale hervorgerufen wird. Von einer vollständigen Umsetzung der Funktionalisierungskomponenten Glymo und TEOS kann dabei ausgegangen werden, da weder ein Signal für nicht umgesetztes Glymo (ca. -42 ppm) oder TEOS (ca. -82 ppm) zu beobachten ist. Die T-Signale deuten auf eine kovalente Anbindung des Glymos am Sr-Glas hin. Im Gegensatz zu bisherigen $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von funktionalisiertem Sr-Glas heben sich diese deutlich vom Hintergrundrauschen hervor und eine Spezifizierung der T-Signale in T_1 (-50 ppm), T_2 (-58 ppm) und T_3 (-66 ppm) ist möglich. Mit diesem Ergebnis werden die bisherigen Aussagen der Kohlenstoffwerte von einem höheren Umsatz verglichen mit den bisherigen Funktionalisierungsmethoden des Sr-Glases untermauert. Jedoch ist dabei zu unterscheiden, dass nach Methode 2 vermutlich weniger Vernetzungen unter den Silanen auftreten und somit ein Großteil der T-Signale von tatsächlich kovalenten Anbindungen an das Sr-Glas stammt. Im Gegensatz dazu können bei den Sol-Gel-Versuchen die T-Signale zusätzlich von Si-Atomen aus vernetztem Glymo stammen, welche nicht zwingend ans Sr-Glas gebunden sind. Diese Spezies können über SiO_2 , gebildet durch TEOS, mit der Matrix verbrückt sein.

3.1.4.2 FTIR-Untersuchungen von Epoxid-funktionalisierten Sr-Glasoberflächen

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der funktionalisierten Oberflächen stellt die FTIR-Spektroskopie dar. Damit kann die Struktur der Funktionalisierungskomponente untersucht werden. Um die geeignete FTIR-Messmethode zu finden, wurde ein nach Methode 1 mit Glymo funktionalisiertes Sr-Glas in Transmission, diffuser Reflexion (DRIFT) und abgeschwächter Totalreflexion (ATR) untersucht (Abbildung 3.10). In dem FTIR-ATR-Spektrum der Funktionalisierungskomponente Glymo sind verschiedene Signale zu erkennen, die nach der Funktionalisierung des Sr-Glases mit Glymo in den FTIR-Spektren der Proben zu beobachten sein sollten. Dazu zählen die symmetrischen C-H-Valenzschwingungen 1 bis 3 (3056 cm^{-1} , 2942 cm^{-1} und 2840 cm^{-1}), die C-H-Deformationsschwingungen 4 (1459 cm^{-1}), 5 (1414 cm^{-1}) und 7 (1190 cm^{-1}), die Valenzschwingung 8 (1254 cm^{-1}) der Etherbindung und die verschiedenen Epoxyschwingungen 6 (1254 cm^{-1}), 10 (816 cm^{-1}) und 11 (778 cm^{-1}).^[136, 184b, 185] Jedoch finden sich in den FTIR-Spektren der Glymo-funktionalisierten Sr-Gläser diese Signale nicht wieder. Mögliche Signale der Funktionalisierungskomponente können überlagert sein durch die Signale der B-O-Bindung (1375 cm^{-1})^[190] und die asymmetrischen Valenzschwingungen der Si-O-Si-Bindung^[191] (1045 cm^{-1} und 791 cm^{-1}).

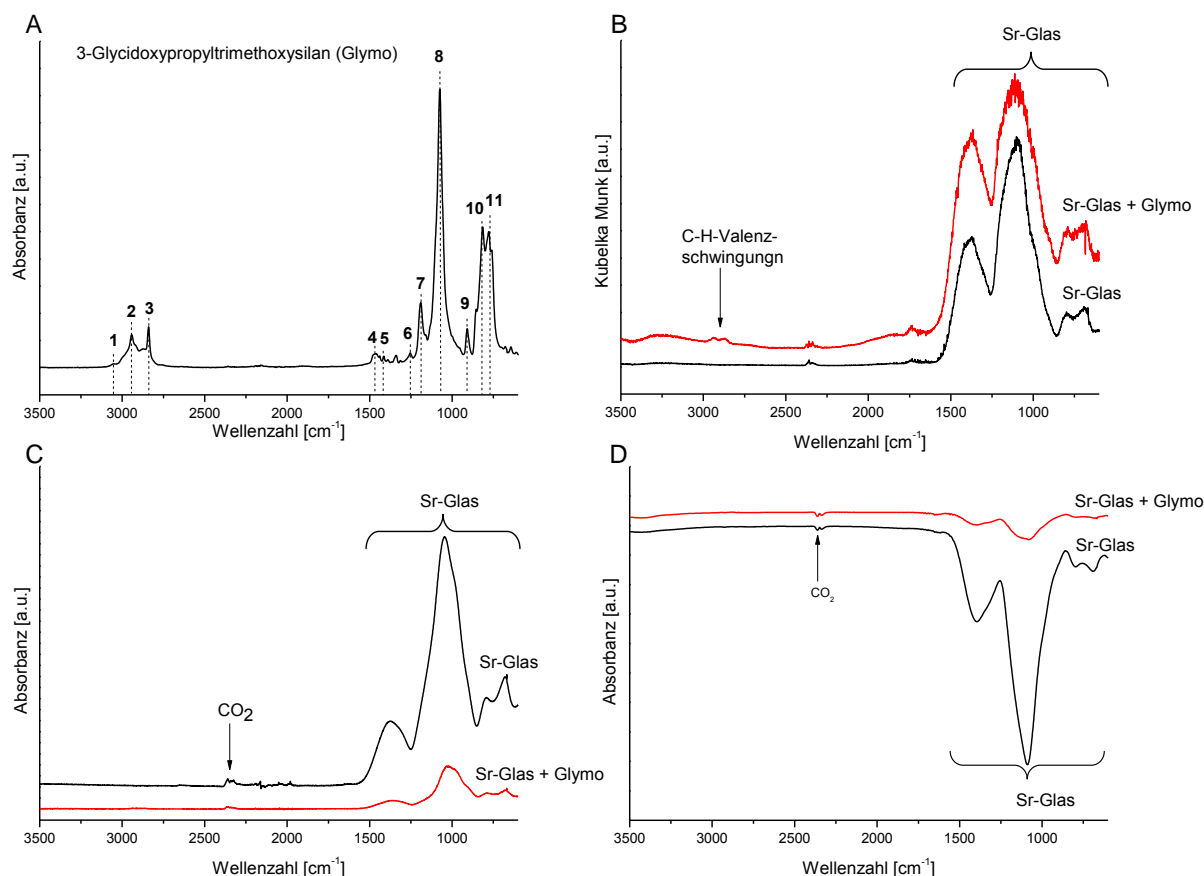


Abbildung 3.10 FTIR-Spektren von Glymo vermessen in ATR-Technik (A) und Glymo-funktionalisierten Sr-Gläsern im Vergleich mit unbehandeltem Sr-Glas vermessen in DRIFT- (B), ATR- (C) und Transmission-Technik (D).

Die FTIR-Spektren des Glymo-funktionalisierten Sr-Glases ähneln den FTIR-Spektren des Ausgangsmaterials Sr-Glas. Lediglich für die FTIR-Untersuchungen des Glymo-funktionalisierten Sr-Glases in diffuser Reflexion sind zusätzliche Signale für C-H-Valenzschwingungen bei 2940 cm^{-1} und 2875 cm^{-1} von der Funktionalisierungskomponente zu beobachten. Jedoch findet sich in keinem Spektrum ein Hinweis auf Epoxidfunktionen. Somit eignet sich die FTIR-Spektroskopie nicht, um Epoxide auf Sr-Glas nachzuweisen. Die Ursache dafür liegt darin, dass die FTIR-Messungen am gesamten Sr-Glas und nicht nur an der Oberfläche erfolgen und somit die Konzentration an Epoxidgruppen zu gering ist, um bei den Messungen deutlich in den Spektren erkennbar zu sein. Auch bei Anwendung der Funktionalisierungsmethoden 2 und 5 sind in den FTIR-Spektren der funktionalisierten Sr-Gläser keine Epoxidgruppen zu erkennen (siehe Anhang Abbildung 6.1).

Um die Funktionalisierungskomponenten an der Oberfläche des Sr-Glases charakterisieren zu können, werden weitere spektroskopische Methoden angewandt.

3.1.4.3 XPS- und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen von Epoxid-funktionalisierten Oberflächen

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) kann für Untersuchungen der Festkörperoberfläche herangezogen werden. Anwendung findet diese Methode beim qualitativen und quantitativen Nachweis von Elementen und ermöglicht auch Aussagen zu den Bindungszuständen der Elemente. Bei dieser Analysemethode wirken Röntgenstrahlen auf eine Festkörperoberfläche ein, wodurch Elektronen aus kernnahen Orbitalen herausgeschlagen werden. Die kinetische Energie der emittierenden Photoelektronen kann Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse geben.^[140] Zum Nachweis einer kovalenten Bindung zwischen Funktionalisierungskomponente und Oberfläche eignet sich diese Untersuchungsmethode nicht, da die Bindungsenergie des Si-2p-Peaks für Si-O-, Si-OH- und Si-C-Bindungen ca. 102 eV beträgt und somit keine ausreichende Verschiebung aufweist, die eine sichere Unterscheidung ermöglicht.^[140]

Die auf den Oberflächen vorhandene Kohlenstoffkomponente stammt von der Funktionalisierungsreagenz. Aus den C-1s-Spektren können aufgrund der verschiedenen Bindungsenergien des Kohlenstoffes unterschiedliche Bindungszustände ermittelt werden, die Aufschluss über die vorliegende Funktionalisierung geben. Dafür wird der C-1s-Peak in mehrere Komponentenpeaks unterteilt, welche den verschiedenen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Exemplarisch sind die C-1s-Spektren der XPS-Untersuchungen eines Glymo-funktionalisierten Alumosilikats, Sr-Glases, reinen Silikats und MgO in Abbildung 3.11 dargestellt. Die Zuordnung der Signale ist in Tabelle 3.4 aufgeführt. Die C-1s-Spektren weiterer Epoxid-funktionalisierter Gläser befinden sich im Anhang (Abbildung 6.2 bis 6.10).

Tabelle 3.4 Zuordnung der einzelnen Komponentenpeaks aus den C-1s-Spektren der XPS-Untersuchungen.^[192]

Signal	Zuordnung
A	gesättigte, ungesättigte KW (285.0 eV)
B	C-COOH , C-COOR (ca. 285.7 eV)
C	C-O-C , C-OH , O=C-O-C (ca. 286.5 eV)
D	C-O von Epoxiden (ca. 287.3 eV)
E	C-O-C=O Carbonsäureester (ca. 288.9 eV)
F	HO-C=O Carbonsäuren (ca. 289.8 eV)

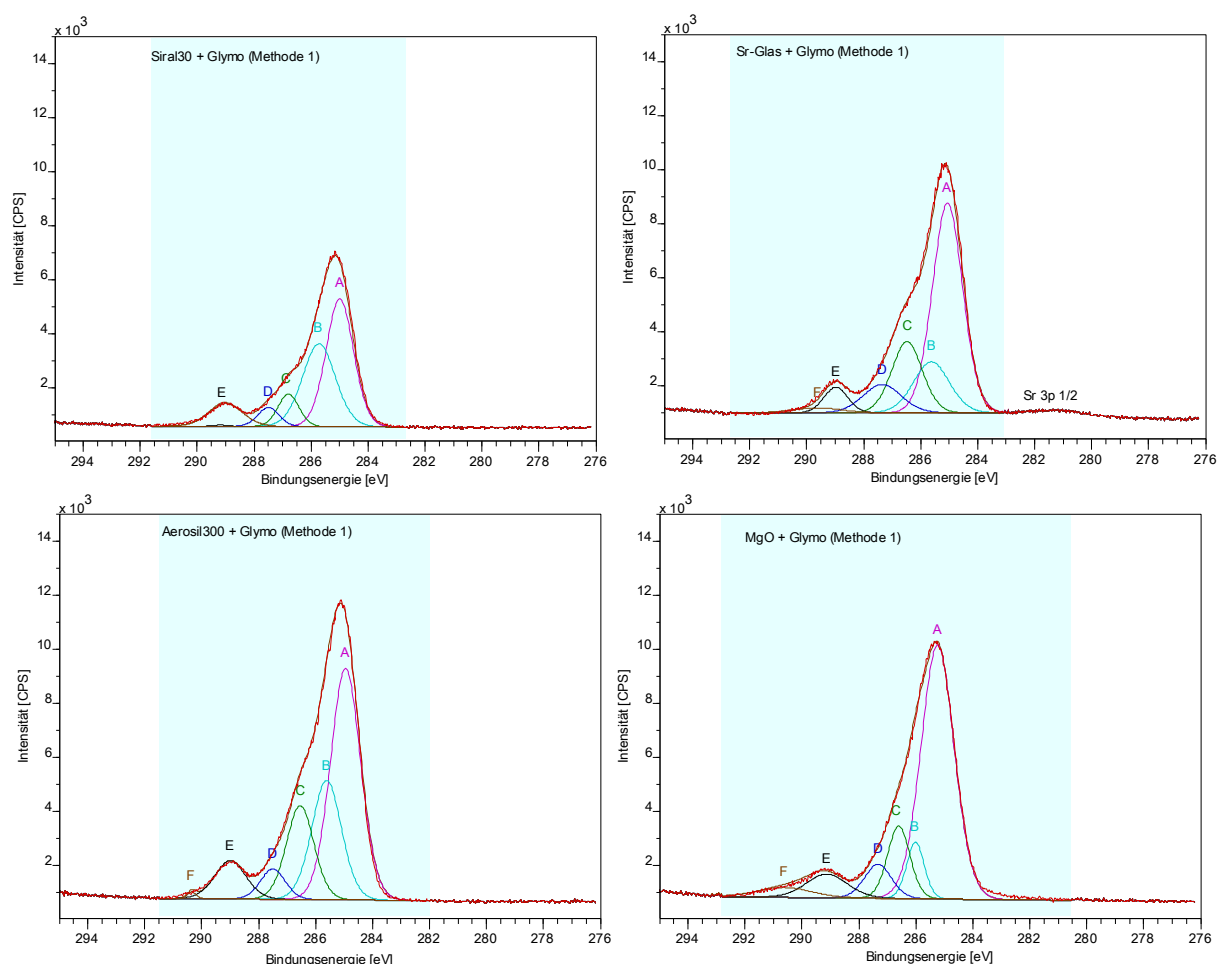


Abbildung 3.11 C-1s-Spektren der XPS-Untersuchungen von Glymo-funktionalisiertem SIRAL 30, Sr-Glas, Aerosil® 300 und MgO.

Der Komponentenpeak A kann auf gesättigte Kohlenstoffe zurückgeführt werden. Epoxide werden durch den Komponentenpeak D charakterisiert und der Komponentenpeak C resultiert von Etherfunktionen oder Kohlenstoff benachbart zu einer Alkoholfunktion. Die Komponentenpeaks E und F können auf Kohlenstoffe von Carbonylbindungen zurückgeführt werden, welche von anorganischen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten stammen können und Komponentenpeak B kann auf Kohlenstoff in α -Position zu einer elektronegativen funktionellen Gruppe zurückgeführt werden. Dies zeigt, dass die XP-Spektroskopie geeignet ist, um die Funktionalisierung an der Oberfläche nachzuweisen und damit auch das Vorliegen von Epoxiden. Diese Ergebnisse werden untermauert durch $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen (Abbildung 3.12).

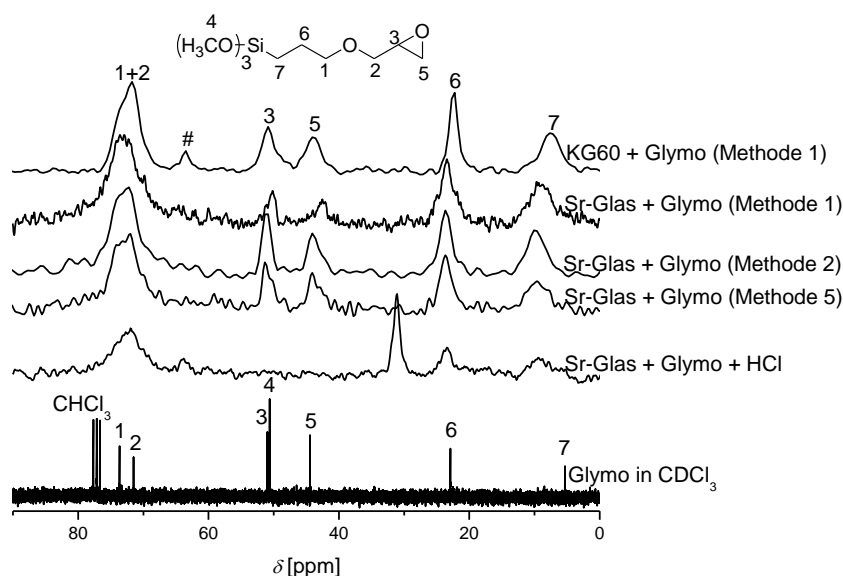


Abbildung 3.12 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von Glymo-funktionalisierten Oberflächen im Vergleich mit einem ^{13}C -NMR-Spektrum von Glymo und eine Zuordnung der Signale.

In den $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der Glymo-funktionalisierten Sr-Gläser können alle auftretenden Signale der Funktionalisierung zugeordnet werden. Beim Vergleich des Flüssig-NMR-Spektrums von Glymo treten im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum der Glymo-funktionalisierten Sr-Gläser die Signale leicht verschoben und wesentlich breiter auf. Dies lässt darauf schließen, dass die Funktionalisierungskomponente nicht mobil ist und untermauert das Ergebnis der $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren vom Vorliegen einer kovalenten Bindung des Glymos an der Oberfläche. Aufgrund der breiten Signale im Festkörper-NMR-Spektrum fallen die Signale 1 und 2 bei ca. 73 ppm zusammen. Die Signale 3 (50 ppm) und 5 (43 ppm) stammen von den Kohlenstoffen der Epoxyfunktionalität des Silans.^[37, 185, 193-195] Da die Methoxygruppen ebenfalls ein Signal bei ca. 50 ppm^[194] (4) hervorrufen, kann anhand der $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren keine Aussage zur vollständigen Umsetzung der Methoxygruppen erfolgen. Jedoch wurde in den $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren kein Signal für nicht umgesetzte Si-OCH_3 -Gruppen beobachtet. Der zum Silicium benachbarte Kohlenstoff (Signal 7) weist in den $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren im Vergleich zum Flüssig-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung von 5.3 ppm im Edukt zu ca. 10 ppm im Produkt auf. Dies kann zum einen von einer kovalenten Anbindung des Silans an die Oberflächen stammen, was in den $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren bestätigt wird, und zum anderen kann ein Teil der Methoxygruppen unter Bildung einer Siloxanstruktur kondensieren. In dem $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des mit dem Sol-Gel-Verfahren funktionalisierten Sr-Glases (Methode 5) sind auch keine zusätzlichen Signale zu erkennen, die auf nicht umgesetzte Ethoxygruppen des TEOS schließen

lassen.^[195-197] Damit kann von einer vollständigen Umsetzung ausgegangen werden, was ebenfalls anhand der entsprechenden $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren bestätigt wird. Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum in Abbildung 3.12 des Glymo-funktionalisierten KG 60 ist ein zusätzliches Signal (#) bei ca. 64 ppm zu beobachten. Dieses stammt von geöffneten Epoxidstrukturen, die anschließend als Diol vorliegen. Bei einer Öffnung des Epoxids und Bildung eines Diols wird das Signal des Kohlenstoffatoms 3 tieffeldverschoben zu ca. 64 ppm und das Signal des Kohlenstoffatoms 5 zu ca. 71 ppm bis 74 ppm und fällt mit den Signalen 1 und 2 zusammen.^[185, 189, 193, 195-197] Dies wird nicht für Glymo-funktionalisiertes Sr-Glas beobachtet. Die Öffnung von Epoxidgruppen kann durch eine HCl-Behandlung von Glymo-funktionalisiertem Sr-Glas untersucht werden. In dem dazugehörigen $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum fehlen die Signale 3 (50 ppm) und 5 (43 ppm). Jedoch treten zwei neue Signale auf. Zum einen bei ca. 31 ppm, welches von Aceton stammt und durch nachträgliche Waschvorgänge in die Probe gelangt und zum anderen ein Signal bei ca. 64 ppm, welches einer geöffneten Epoxidstruktur zugeordnet werden kann.^[193] Somit können die Signale der Epoxidgruppe qualifiziert und der Einfluss von Säuren NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Diese Untersuchungen zeigen, dass auch die $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie genutzt werden kann, um Epoxidgruppen an Oberflächen nachzuweisen.

3.1.4.4 Anwendung des Preussmann-Tests an Epoxid-funktionalisierten Oberflächen

Bei einer Funktionalisierung von Gläsern mit Epoxidfunktionalitäten können die Epoxidgruppen aufgrund der reaktiven Oberfläche geöffnet werden. Epoxidgruppen an den Oberflächen können mit $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR- und XP-Spektroskopie nachgewiesen werden, jedoch ist für beide Methoden ein hoher Zeit- und gerätetechnischer Aufwand nötig. Somit wurde nach einem Verfahren gesucht, welches den Nachweis von Epoxidfunktionalitäten innerhalb kurzer Zeit und von mehreren Proben parallel ermöglicht. Die Reaktion von 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (NBP) mit Epoxiden führt zu einem farbigen Produkt. Der sogenannte Preussmann-Test (siehe Kapitel 2.2.2), der allgemein die Reaktion von Alkylierungsmitteln mit NBP beschreibt, ist bisher nur für die Anwendung in flüssigen Medien bekannt.^[166, 167, 169, 170-174] Die Anwendung des Preussmann-Tests an Feststoffoberflächen ist in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt.

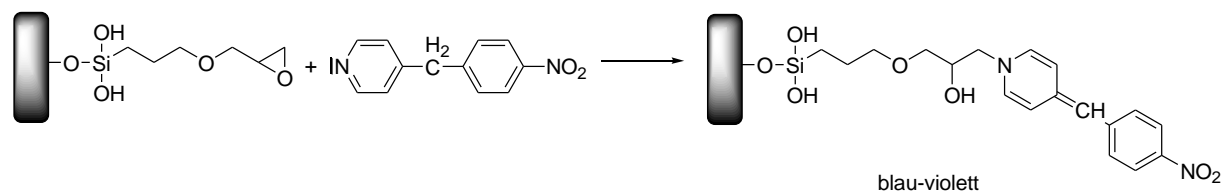


Abbildung 3.13 Reaktion kovalent an die Oberfläche gebundener Epoxide mit NBP.

Der angenommene Reaktionsmechanismus ist im Kapitel 2.2.2 erläutert und beinhaltet einen Deprotonierungsschritt am NBP. Dieser kann durch eine Base beschleunigt werden. Jedoch ist dabei darauf zu achten, dass bei Verwendung einer Base auch die Öffnung der Epoxidringe hervorgerufen wird. Voruntersuchungen mit NBP und NH_3 wurden an den Funktionalisierungskomponenten Glymo, 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan (**2**), 9,10-Epoxydecyltrimethoxysilan (**3**) und 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan (**4**) durchgeführt und weisen alle ein farbiges Reaktionsprodukt auf. Außerdem wurden auch die Wechselwirkungen von NBP mit den verschiedenen Oberflächen untersucht. NBP wurde dafür aus einer ethanolischen Lösung und unter Zugabe von NH_3 auf den Oberflächen adsorbiert. Die UV/Vis-Absorptionsspektren von NBP in Ethanol und der mit NBP behandelten Feststoffe SIRAL 30, des reinen Silikats KG 60, MgO und des Mischglases Sr-Glas sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Die UV/Vis-Absorptionsspektren weiterer mit NBP behandelter Feststoffe befinden sich im Anhang (Abbildung 6.11).

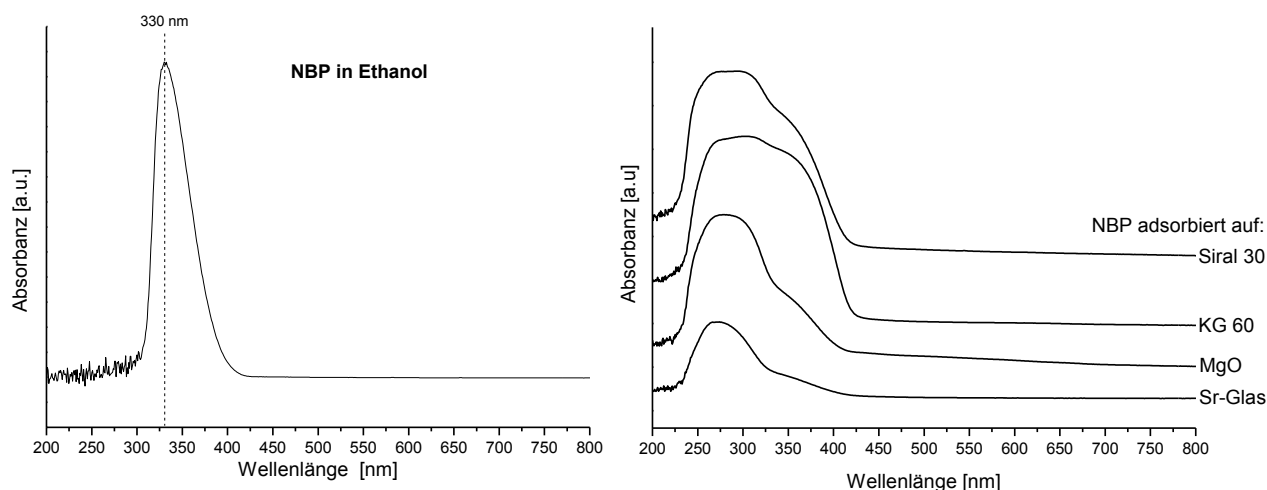


Abbildung 3.14 UV/Vis-Absorptionsspektren einer ethanolischen NBP-Lösung vermessen in Transmission und NBP adsorbiert auf verschiedenen Oberflächen vermessen in Reflexion.

NBP weist in Ethanol eine UV/Vis-Absorptionsbande bei 330 nm auf. In den UV/Vis-Absorptionsspektren der NBP behandelten Oberflächen ist ebenfalls eine UV/Vis-Absorption bei ca. 270 nm bis 300 nm zu erkennen. Die hypsochrome Verschiebung resultiert aus den unterschiedlichen Umgebungen mit denen NBP wechselwirkt. Im Absorptionbereich von 450 nm bis 650 nm des *N*-Alkyl-4-(4-nitrobenzyliden)-1,4-dihydropyridin weisen die Alumosilikate SIRAL, die Mischgläser Sr- und Ba-Glas und die Silikate KG 60, Sunspheeres, OX 50 und Aerosil® 300 keine Absorption auf. Somit sind diese Oberflächen geeignet, um den Preussmann-Test als Schnelltest zum Nachweis von Epoxiden anzuwenden. Im Gegensatz dazu ist für MgO (Abbildung 3.14) eine schwache UV/Vis-Absorption in diesem

Bereich zu erkennen. Die Ursache dafür kann der basische Charakter der MgO-Oberfläche sein. Dies kann, wie auch durch die zugegebene Base NH_3 , eine Deprotonierung des NBP hervorrufen, was zu einer verfärbten Oberfläche führt. Somit ist die MgO-Oberfläche lediglich bedingt für den Preussmann-Test geeignet.

Bei der Durchführung des Preussmann-Tests an Epoxid-funktionalisierten Oberflächen wird die Verfärbung der Oberfläche UV/Vis-spektroskopisch detektiert und bei intensiv verfärbten Oberflächen auch mit bloßem Auge erkannt (Abbildung 3.15).

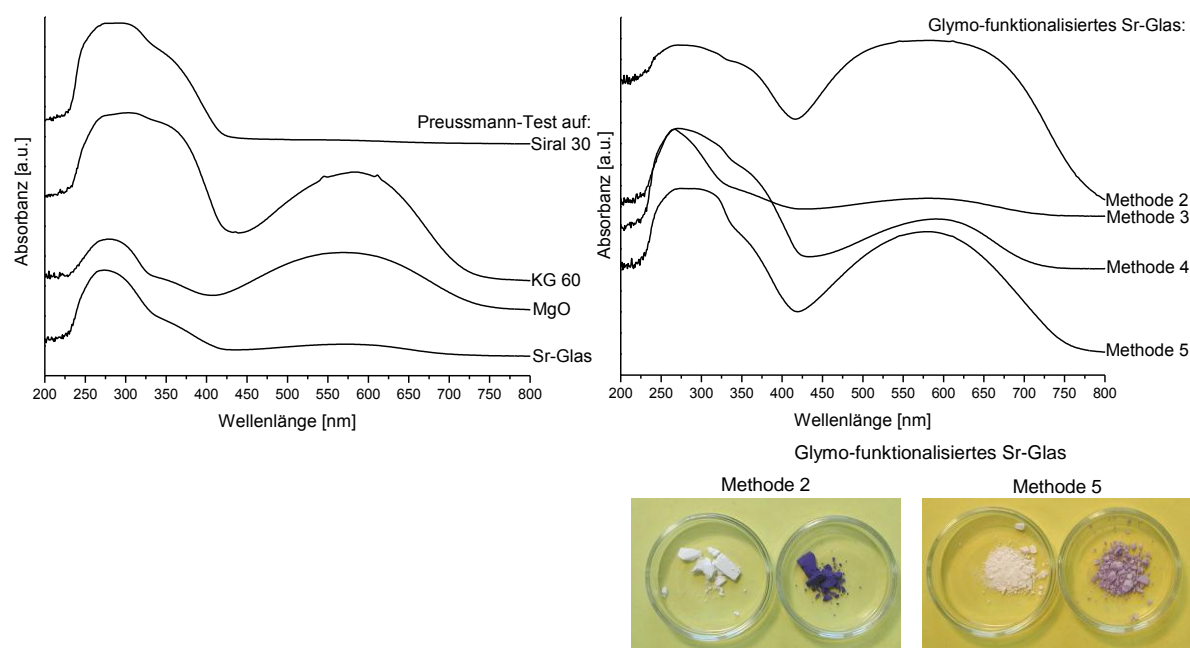


Abbildung 3.15 UV/Vis-Absorptionsspektren verschiedener Glymo-funktionalisierter Oberflächen (links) und nach verschiedenen Methoden Glymo-funktionalisierter Sr-Gläser wie auch dazugehörige Fotos (rechts) nach der NBP-Behandlung.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Epoxid-funktionalisierten Oberflächen weisen nach der NBP-Behandlung eine neue Absorptionsbande bei ca. 550 nm auf, welche auf das Reaktionsprodukt aus Epoxid und NBP zurückzuführen ist und somit auf aktive Epoxide an der Oberfläche hindeutet. Eine deutliche Farbreaktion ist UV/Vis-spektroskopisch wie auch mit bloßem Auge für die Mischgläser Sr- und Ba-Glas, die Silikate KG 60, Sunspheres, OX 50, Aerosil® 300 und dem Oxid MgO zu erkennen (siehe Abbildung 3.15 und Anhang Abbildung 6.12). Bei den Glymo-funktionalisierten Alumosilikaten SIRAL wird keine Absorption detektiert. Liegen diese Proben in ethanolischer NBP-Lösung zusammen mit NH_3 vor, so weisen auch diese Oberflächen eine Verfärbung auf. Jedoch ist keine Verfärbung nach der Aufarbeitung der Feststoffe zu beobachten. Durch die Zugabe von NH_3 ist dieser Prozess reversibel. Die Ursache für die Entfärbung ist im Reaktionsmechanismus der Preussmann-Reaktion und der aciden Oberfläche der SIRAL-Proben zu finden. Nach der Alkylierung des

NBP am Pyridinstickstoff durch das Epoxid ist noch keine Verfärbung zu beobachten, erst durch die Deprotonierung der CH₂-Gruppe zwischen den Aromaten und der damit einhergehenden Bildung eines ausgedehnten, konjugierten π -Systems. Jedoch ist die Deprotonierung reversibel, was zur Entfärbung führt. Die Protonierung des Cyaninfarbstoffes kann besonders in einem aciden Umfeld auftreten, wie z. B. den Alumosilikaten. Somit eignen sich die SIRAL-Oberflächen ebenfalls nur bedingt für den Preussmann-Test.

Auch bei der Oberflächenfunktionalisierung von Sr-Glas mit 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan (**2**) ist kein positiver Preussmann-Test zu beobachten (siehe Anhang Abbildung 6.13). Die Ursache dafür kann in der geringen Funktionalisierung des Sr-Glases gefunden werden. Die Epoxide, die lediglich in einer geringen Konzentration auf der Sr-Glas-Oberfläche vorliegen, können bei der Durchführung des Preussmann-Tests durch NH₃ geöffnet werden, wodurch anschließend keine Reaktion mit dem NBP mehr möglich ist. Hingegen ist eine UV/Vis-Absorption nach dem Preussmann-Test mit 9,10-Epoxydecyltrimethoxysilan (**3**) und 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan (**4**) funktionalisiertem Sr-Glas zu beobachten (siehe Anhang Abbildung 6.13). Dies lässt auf einen höheren Umsatz bei der Funktionalisierung mit den Epoxysilanen **3** und **4** schließen. Somit ist eine höhere Funktionalisierung beim Einsatz von Epoxysilanen, die Methoxygruppen als Abgangsgruppen aufweisen, möglich.

An den nach Methode 1 bis 5 Glymo-funktionalisierten Sr-Glas-Oberflächen wird eine Verfärbung der Oberfläche beobachtet (Abbildung 3.15, Abbildung 6.14 im Anhang), die auf Epoxide hinweist. Quantitative Aussagen bezüglich der vorhandenen Epoxidgruppen können nicht erfolgen.

Anhand dieser Untersuchungen zeigt sich, dass der Preussmann-Test als Schnelltest zum Nachweis von Epoxygruppen auf verschiedenen Oberflächen geeignet ist. Als Grenzen des Preussmann-Tests erwiesen sich die Alumosilikate SIRAL und MgO.

Weitere Untersuchungen des Systems NBP und Glymo zeigen, dass der Preussmann-Test sensibel ist und das Produkt *N*-Alkyl-4-(4-nitrobenzyliden)-1,4-dihydropyridin einen hohen Absorptionskoeffizienten aufweist, wodurch bereits geringste Epoxidkonzentrationen zu einer intensiven Verfärbung führen.^[198] Da bei dieser Reaktion Gleichgewichte vorliegen, ist die Bestimmung des UV/Vis-Absorptionskoeffizienten erschwert. Bei der Reaktion von Glymo und NBP ist bereits nach kurzer Zeit und ohne Zugabe einer Base eine violette Verfärbung zu erkennen, die sich mit zunehmender Reaktionszeit intensiviert. NMR-spektroskopisch wurde diese Reaktion in CDCl₃ verfolgt (Abbildung 3.16).

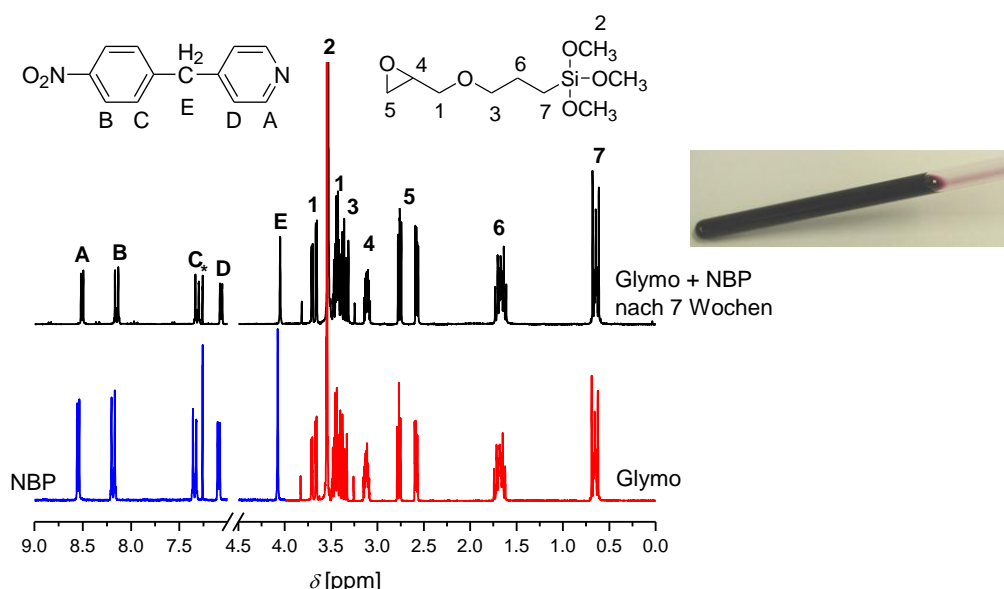


Abbildung 3.16 ^1H -NMR-Verfolgung der Reaktion von Glymo und NBP in CDCl_3 (*) nach 7 Wochen im Vergleich mit den Ausgangsverbindungen Glymo (rot) und NBP (blau).

In den ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von Glymo und NBP sind keine Veränderungen nach längerer Reaktionszeit zu erkennen. Die Zuordnung der Signale der Ausgangssubstanzen Glymo^[68] und NBP^[199] kann auch nach 7 Wochen im Reaktionsgemisch noch erfolgen, obwohl eine intensiv gefärbte Lösung vorliegt. Die geringe Hochfeldverschiebung der NBP-Signale im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches kann von Mischungseffekten resultieren. Beim Vergleich der Integralverhältnisse der Epoxid-Signale 4 und 5 des Glymos ist keine Abnahme im Vergleich zu den restlichen Integralen dieser Verbindung zu beobachten. Dies trifft auch für das Integralverhältnis der CH_2 -Gruppe (Signal E) des NBP zu. Bei einer erfolgten Reaktion, die durch die intensive Verfärbung angezeigt wird, sollten neue Signale im ^1H -NMR-Spektrum auftreten, jedoch sind diese im ^1H -NMR-Spektrum nach 7 wöchiger Reaktionszeit nicht zu beobachten. Dies kann auf den hohen UV/Vis-Absorptionskoeffizienten des *N*-Alkyl-4-(4-nitrobenzyliden)-1,4-dihydropyridins zurückgeführt werden. Für ähnliche Verbindungen wurden Extinktionskoeffizienten von ca. $3 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bestimmt.^[168] Dadurch erweist sich der Preussmann-Test für die Funktionalisierungskomponente Glymo als sensibel und ist geeignet, um geringste Mengen an Epoxiden nachzuweisen. Zur Untersuchung der Reaktion von Glymo und NBP auf der Oberfläche wurde KG 60 gewählt, da dieses Glymo-funktionalisierte Silika den höchsten Kohlenstoffgehalt aufweist. Die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen sind in Abbildung 3.17 dargestellt und mit den dazugehörigen Flüssig-NMR-Spektren der Edukte verglichen.

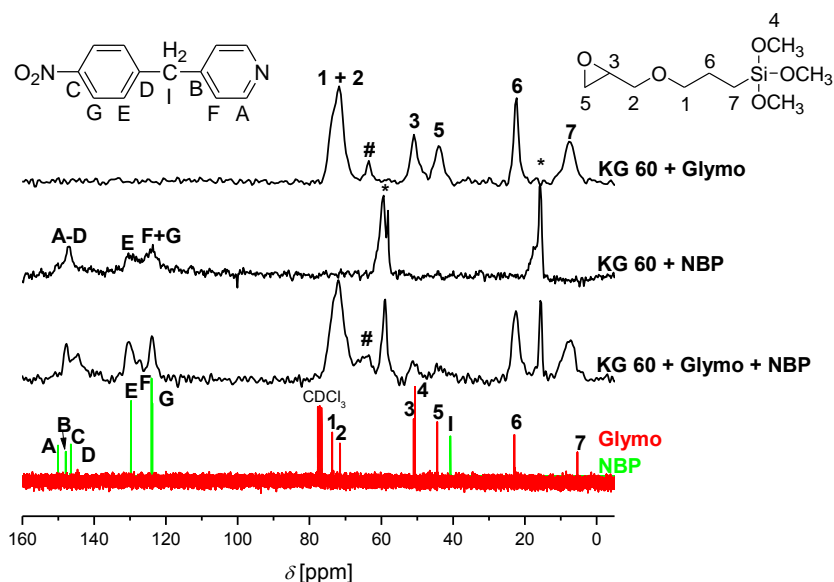


Abbildung 3.17 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von adsorbiertem NBP auf KG 60 und Glymo-funktionalisierten KG 60 vor und nach einer NBP-Behandlung im Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Spektren der Edukte Glymo (rot) und NBP (grün).

Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum der Glymo-funktionalisierten KG 60-Probe können die Signale der Glymo-Funktionalisierung zugeordnet werden und das zusätzliche Signal (#) bei ca. 64 ppm kann auf Diolstrukturen geöffneter Epoxide zurückgeführt werden.

Nach der Adsorption von NBP auf KG 60 sind im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum im Bereich von ca. 150 ppm bis 124 ppm ^{13}C -NMR-Signale zu beobachten, welche dem NBP zugeordnet werden können. Jedoch wird das ^{13}C -NMR-Signal I bei ca. 40 ppm nicht detektiert. Dies kann auf eine zu geringe Konzentration des adsorbierten NBP auf der Oberfläche zurückgeführt werden. Außerdem wird dieses Signal im Vergleich zu den anderen Signalen des NBP nur von einem Kohlenstoffatom hervorgerufen. Die Behandlung der Glymo-funktionalisierten KG 60-Probe mit NBP in Ethanol führt zu einer deutlichen Veränderung des $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrums, die gleichzeitig mit einer violetten Verfärbung der Probe einhergeht. Im Bereich von 150 ppm bis 120 ppm sind die Signale des NBP zu erkennen. Jedoch ist auch in diesem Spektrum das Signal I (ca. 40 ppm) des NBP nicht zu erkennen. Bei der Bildung eines alkylierten-NBP wird das Signal des Kohlenstoffes I tieffeld zu ca. 100 ppm verschoben.^[200] Beobachtet wird dies im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum nicht. Nach der NBP-Behandlung sind die Signale 3 und 5 der Epoxide noch vorhanden, jedoch treten sie nicht mehr so deutlich aus dem Hintergrundrauschen hervor, wie vor der NBP-Behandlung. Die Signale (*) bei ca. 59 ppm und 16 ppm können dem Lösungsmittel Ethanol zugeordnet werden, welches auch durch Vakuumtrocknung nicht vollständig entfernt werden konnte. Anhand dieser Festkörper-NMR Untersuchungen konnte

die Öffnung von Epoxiden auf der KG 60 Oberfläche beobachtet werden, was als Hinweis auf eine erfolgte Reaktion von NBP mit den Epoxiden hindeutet.

3.1.4.5 Solvatochromieuntersuchungen an Epoxid-funktionalisierten Oberflächen

Eine Funktionalisierung verändert die Polarität einer Oberfläche. Diese Veränderung kann u. a. mit dem α -Wert, welcher die Wasserstoffbrückendonorfähigkeit eines Lösungsmittels bzw. von Oberflächen beschreibt, quantifiziert werden. Hierfür wird der solvatochrome Farbstoff *cis*-Dicyano-*bis*(1,10-phenantrolin)-eisen(II) ($\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$) aus einer Dichlormethanolösung (DCM-Lösung) auf die Oberfläche adsorbiert und das UV/Vis-Absorptionsmaximum λ_{max} bestimmt, aus dem der α -Wert berechnet werden kann. Beim Vergleich von Ausgangsmaterialien mit den entsprechend funktionalisierten Materialien kann eine Abschätzung über die Funktionalisierung erfolgen. In Tabelle 3.5 sind die α -Werte der Ausgangsmaterialien und die entsprechenden Glymo-funktionalisierten Proben gegenübergestellt.

Tabelle 3.5 α -Werte verschiedener Ausgangsmaterialien vor und nach einer Funktionalisierung mit Glymo nach Methode 1.

Probe	α -Wert	
	Ausgangsmaterial	Glymo-funktionalisiert
SIRAL 30	1.71	1.26
SIRAL 40	1.73	1.36
SIRAL 50	1.81	1.40
Sr-Glas	1.33	n. a.
Ba-Glas	1.17	0.96
KG 60	1.31	1.15
Sunspheres	1.08	0.88
OX 50	0.99	0.66
Aerosil® 300	1.38	1.04
MgO	1.08	n. a.

Die Alumosilikate SIRAL weisen unbehandelt die höchsten α -Werte mit 1.71 bis 1.81 auf und das Silika OX 50 den geringste α -Wert mit 0.99. Für das Glymo-funktionalisierte Sr-Glas und MgO konnte kein α -Wert ermittelt werden und für alle weiteren Glymo-funktionalisierten Oberflächen ist im Vergleich zu den dazugehörigen Ausgangsmaterialien eine Abnahme des α -Wertes zu verzeichnen. Dies deutet auf eine Funktionalisierung der aciden Zentren der Oberflächen hin. Die Verschiebung des UV/Vis-Absorptionsmaximums und die Veränderung der Bandenform von unbehandelten zu Glymo-funktionalisierten Materialien kann in den UV/Vis-Absorptionsspektren beobachtet werden. Zur Abschätzung

der Quantität des adsorbierten Farbstoffes können auch die UV/Vis-Absorptionsspektren der überstehenden Lösungen von unbehandelten und Glymo-funktionalisierten Materialien herangezogen werden (Abbildung 3.18 und Abbildung 6.15). Damit sind Aussagen über die Vollständigkeit der Farbstoffadsorption möglich.

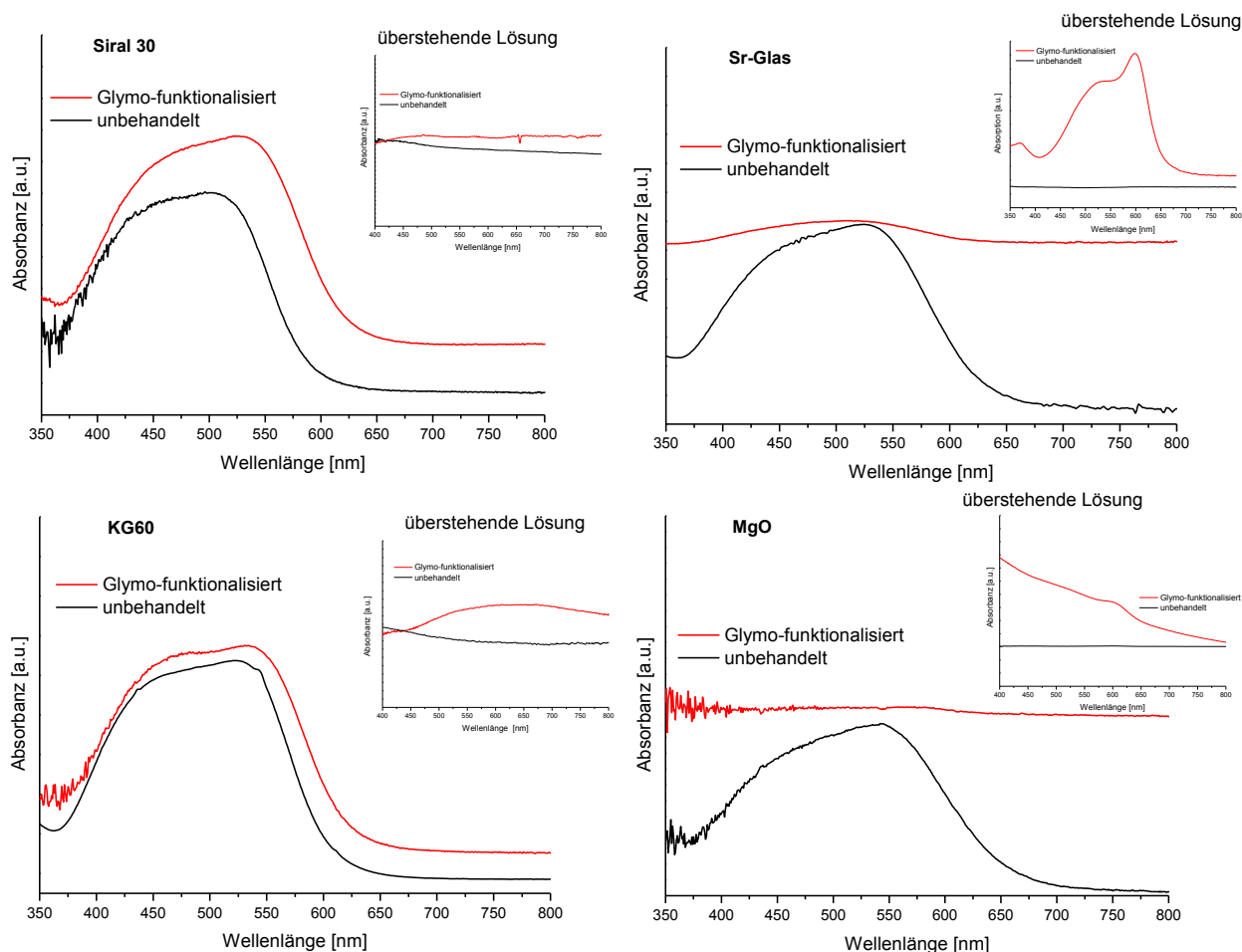


Abbildung 3.18 UV/Vis-Absorptionsspektren der Ausgangsmaterialien und entsprechenden Glymo-funktionalisierten Proben SIRAL 30, Sr-Glas, KG 60 und MgO beladen mit $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ und Vergleich der dazu gehörigen UV/Vis-Absorptionsspektren der überstehenden Lösungen.

Bei den verschiedenen Glymo-funktionalisierten Oberflächen kann zwischen folgenden Fakten unterschieden werden:

- Proben die einen vollständigen Oberflächenfunktionalisierungsgrad aufweisen und somit keinen Farbstoff adsorbieren (MgO). Ein Großteil der reaktiven Zentren ist funktionalisiert oder nicht zugänglich für das Sondenmolekül.
- Proben die keinen vollständigen Funktionalisierungsgrad aufweisen und nicht den gesamten bzw. keinen Farbstoff adsorbieren (Sunspheres, Ba-Glas, Sr-Glas). Ein Großteil der reaktiven Zentren wird funktionalisiert oder ist nicht zugänglich für das Sondenmolekül.

- Proben die vollständigen bzw. hohen Funktionalisierungsgrad aufweisen und vollständig den Farbstoff adsorbieren (Alumosilikate SIRAL, KG 60). Eine Verschiebung des UV/Vis-Absorptionsmaximums ist zu beobachten, dies deutet auf eine Funktionalisierung eines Teils der reaktiven Zentren hin, jedoch stehen noch weitere reaktive Zentren zur Verfügung.
- Proben die keinen vollständigen Funktionalisierungsgrad aufweisen und trotzdem den Farbstoff vollständig adsorbieren (OX 50, Aerosil® 300). Eine Verschiebung des UV/Vis-Absorptionsmaximums ist zu beobachten. Somit wurde ein Teil der aktiven Zentren funktionalisiert und steht nicht mehr für die Farbstoffadsorption zur Verfügung. Ein weiterer Teil steht nur für die Farbstoffadsorption zur Verfügung, kann aber nicht durch Silane unter den angewandten Bedingungen funktionalisiert werden.

Mit den Solvatochromieuntersuchungen zeigt sich, dass im Besonderen bei der Untersuchung von Oberflächen, die einen geringen Umsatz nach der Glymo-Funktionalisierung aufweisen, wie z. B. Sr-Glas und Ba-Glas, eine signifikante Veränderung des α -Wertes beobachtet werden kann. Während der ermittelte Kohlenstoffwert auf eine geringe Oberflächenfunktionalisierung schließen lässt, welche im Fehlerbereich der Messmethode liegt, ist es möglich eine verlässliche Aussage über eine erfolgte Funktionalisierung mit Hilfe der Solvatochromieuntersuchungen zu erhalten.

Auch bei der Umsetzung von Sr-Glas mit den weiteren drei Epoxysilanen **2**, **3** und **4** zeigt sich eine Veränderung des α -Wertes im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6 α -Werte von Sr-Glas funktionalisiert mit verschiedenen Epoxysilanen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Probe	Epoxysilan	Bedingung	α -Wert
Sr-Glas	-	-	1.33
PS-07-37	1 (Glymo)	110 °C; 5 h	n. a.
PS-07-34		RT; 24 h	n. a.
PS-08-22	2	110 °C; 5 h	0.85
PS-08-23		RT; 24 h	1.01
PS-08-34	3	110 °C; 5 h	n. a.
PS-08-35		RT; 24 h	n. a.
PS-08-24	4	110 °C; 5 h	0.79
PS-08-25		RT; 24 h	0.99

Die Funktionalisierung von Sr-Glas mit 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan (**2**) und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltriethoxysilan (**4**) führt bei beiden Reaktionsbedingungen zu einer Abnahme des α -Wertes verglichen mit dem Ausgangsmaterial Sr-Glas. Dahingegen ist keine

Auswertung bei der Funktionalisierung mit 9,10-Epoxydecyltrimethoxysilan (**3**) möglich, wie auch für Glymo-funktionalisiertes Sr-Glas.

Zudem werden mit den Solvatochromieuntersuchungen auch bei den nach verschiedenen Methoden Glymo-funktionalisierten Sr-Gläsern veränderte α -Werte im Vergleich zum Ausgangsmaterial Sr-Glas bestimmt (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7 α -Werte von Sr-Glas funktionalisiert mit Glymo nach verschiedenen Reaktionsmethoden.

Probe	Methode	Eingesetzte Komponenten; Lösungsmittel	α -Wert	α -Wert nach Extraktion
PS-07-37 ^b	1	Glymo; Toluol	n. a.	
PS-09-79 ^d	2	Glymo, Toluol	0.72	0.68
PS-10-03 ^b		Glymo; Toluol	n. a.	0.93
PS-09-63 ^b	3	Glymo/H ₂ O; Ethanol	0.77	
PS-09-64 ^b		Glymo/TEOS/H ₂ O; Ethanol	0.98	
PS-09-67 ^b		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Ethanol	n. a.	
PS-09-65 ^b	4	Glymo/TEOS/H ₂ O; Ethanol	0.90	
PS-09-66 ^b		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Ethanol	0.94	
PS-10-06 ^{a, b}	5	Glymo/H ₂ O; Methanol	0.66	
PS-09-87 ^{a, b}		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	0.93	
PS-09-88 ^{c, b}		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	0.94	0.75
PS-09-90 ^{a, d}		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	0.96	0.90
PS-09-98 ^{a, b, e}		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	0.66	

^a)30 min Umsetzung, ^b)50 °C Vakuumtrocknung, ^c)12 h Umsetzung, ^d)100 °C Vakuumtrocknung, ^e)Einsatz der doppelten Menge Glymo

Anhand der ermittelten α -Werte ist im Vergleich zum unbehandelten Sr-Glas ($\alpha = 1.33$) eine deutliche Abnahme der Oberflächenacidität durch die Oberflächenfunktionalisierung mittels Methode 2 und den Sol-Gel-Methoden 3, 4 und 5 zu erkennen. Für die Probe PS-10-03 (Methode 2) und PS-09-67 (Methode 3) wie auch PS-07-37 (Methode 1) konnte aufgrund einer zu geringen Farbstoffadsorption kein α -Wert ermittelt werden. Eine verringerte Farbstoffadsorption im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist für alle funktionalisierten Sr-Gläser zu beobachten. Anhand von quantitativen UV/Vis-Absorptionsuntersuchungen konnte die Menge an adsorbierten Fe(phen)₂(CN)₂ auf dem unbehandelten und dem nach Methode 1 Glymo-funktionalisierten Sr-Glas PS-07-37 bestimmt werden. Nach der Oberflächenfunktionalisierung von Sr-Glas mit Glymo werden nur ca. 2 % der maximalen Farbstoffmenge von unbehandeltem Sr-Glas adsorbiert. Dies ist nicht ausreichend, um einen α -Wert zu ermitteln. Außerdem wird damit die Annahme bestätigt, dass ein Teil der aktiven Zentren funktionalisiert wird und somit für eine Farbstoffadsorption nicht mehr zur Verfügung steht. Zum anderen weist die Glymo-Funktionalisierung einen gewissen sterischen Anspruch auf,

wobei eventuell auch nicht funktionalisierte Zentren abgeschirmt werden und somit nicht für eine Farbstoffadsorption zugänglich sind.

Die ermittelten α -Werte nach der Funktionalisierung der Oberfläche mittels Sol-Gel-Prozess liegen in der Größenordnung von 0.90–0.98. Dies deutet auf eine ähnliche Oberfläche trotz unterschiedlicher Funktionalisierungsmethoden und teilweise unterschiedlicher Kohlenstoffwerte hin. Abweichungen von diesen Werten werden für die Glymo-funktionalisierten Proben nach den Methode 2, PS-09-63 (Methode 3), PS-10-06 (Methode 5) und PS-09-98 (Methode 5) beobachtet. Dies kann auf eine veränderte Zusammensetzung der Funktionalisierungsschicht der entsprechenden Proben zurückgeführt werden. Nach den Methoden 2 und 5 wurde die Funktionalisierungskomponente durch komplettes Entfernen des Lösungsmittels teilweise vollständig auf den Oberflächen adsorbiert. Extraktionsversuche an vereinzelten Proben, funktionalisiert nach Methode 2 und 5, führten zu einer Verringerung des Kohlenstoffwertes für die bei 50 °C getrockneten Proben PS-10-03 und PS-09-88, da lösliche Agglomerate nachträglich entfernt werden konnten. Dies spiegelt sich auch in einer Veränderung des α -Wertes wider. Im Gegensatz dazu ist durch die Extraktion der bei 100 °C getrockneten Proben PS-09-79 und PS-09-90 keine Abnahme des Kohlenstoffgehalts und somit auch keine wesentliche Veränderung des α -Wertes zu verzeichnen.

3.1.4.6 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien aus Glymo-funktionalisiertem Sr-Glas

Mechanische Untersuchungen zur Bestimmung der Biegefestigkeit (BF) und des Biegemoduls (BM) werden an ausgehärteten Kompositmaterialien durchgeführt. Dafür werden 65–75 % eines funktionalisierten Füllstoffes mit einer polymerisierbaren, organischen Matrix (siehe Kapitel 2.3) vermennt und die entstehende Paste ausgehärtet. In Tabelle 3.8 sind die Ergebnisse des Drei-Punkt-Biegeversuchs von Kompositmaterialien, hergestellt aus verschiedenen Epoxysilan-funktionalisierten Sr-Glasproben, zusammengestellt. Im Vergleich mit einem Kompositmaterial, hergestellt aus unbehandeltem Sr-Glas, ist ein deutlicher Anstieg von BF und BM durch den Einsatz von Epoxid-funktionalisiertem Sr-Glas zu beobachten. Die höheren Werte von BF und BM resultieren aus kovalenten Bindung zwischen funktionalisierten Sr-Glas und organischer Matrix des Kompositmaterials. Damit zeigt sich eine Beeinflussung der Funktionalisierung des Füllstoffes auf die Werkstoffkennwerte des Kompositmaterials.

Tabelle 3.8 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien bestehend aus Epoxid-funktionalisiertem Sr-Glas und einer organischen Matrix

Probe	Epoxyasilan	Reaktions- bedingung	Werkstoffkennwerte	
			BF [MPa]	BM [GPa]
Sr-Glas	/	/	ca. 40	ca. 6.0
PS-07-37	1	110 °C; 5 h	121 ± 15	9.4 ± 0.6
PS-07-34		RT; 24 h	91 ± 10	9.4 ± 0.5
PS-08-22	2	110 °C; 5 h	94 ± 9	8.1 ± 0.4
PS-08-23		RT; 24 h	/	/
PS-08-34	3	110 °C; 5 h	123 ± 22	8.4 ± 0.5
PS-08-35		RT; 24 h	108 ± 9	8.5 ± 0.3
PS-08-24	4	110 °C; 5 h	72 ± 20	8.8 ± 0.5
PS-08-25		RT; 24 h	/	/

Die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen der Kompositmaterialien weisen eine Abhängigkeit vom verwendeten Epoxyasilan und der Funktionalisierungsmethode auf. Erfolgt die Funktionalisierung des Sr-Glases bei höheren Temperaturen, so werden tendenziell Kompositmaterialien mit höherer BF und BM erhalten. Dies stimmt überein mit den höheren Kohlenstoffwerten dieser Proben, wodurch eine vermehrte kovalente Anbindung des Sr-Glases an die organische Matrix ermöglicht wird. Die geringste Biegefestigkeit zeigt sich für das Kompositmaterial, hergestellt aus dem mit 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan (**4**) funktionalisierten Sr-Glas. Aufgrund der hohen Reaktivität der Epoxidfunktion liegt eventuell ein Teil bereits vor der Herstellung zum Kompositmaterial geöffnet vor. Dies führt bei der Herstellung des Kompositmaterials zu einer verminderten Anbindung des Glases an das umgebene Harz. Die höchsten Biegefestigkeiten werden für die Kompositmaterialien, hergestellt aus den Glymo (**1**) und 9,10-Epoxydecyltrimethoxysilan (**3**) funktionalisierten Sr-Gläsern, erhalten.

Wird Sr-Glas mit Glymo nach verschiedenen Funktionalisierungsmethoden umgesetzt, dann zeigen die Kompositmaterialien veränderte Werkstoffkennwerte im Vergleich zur Standardmethode 1 (PS-07-37). Die Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegeversuche sind in Tabelle 3.9 zusammengestellt.

Tabelle 3.9 Werkstoffkennwerte von Sr-Glas, funktionalisiert mit Glymo nach verschiedenen Methoden.

Probe	Methode	Eingesetzte Komponenten; Lösungsmittel	Werkstoffkennwerte	
			BF [MPa]	BM [GPa]
PS-10-03 ^b	2	Glymo; Toluol	89 ± 12	6.4 ± 0.3
PS-09-63 ^b	3	Glymo/H ₂ O; Ethanol	89 ± 6	9.4 ± 0.4
PS-09-64 ^b		Glymo/TEOS/H ₂ O; Ethanol	62 ± 13	9.2 ± 0.4
PS-09-67 ^b		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Ethanol	105 ± 7	9.7 ± 0.4
PS-09-65 ^b	4	Glymo/TEOS/H ₂ O; Ethanol	98 ± 8	9.9 ± 0.6
PS-09-66 ^b		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Ethanol	95 ± 15	10.0 ± 0.3
PS-09-88 ^{c, b}	5	Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	91 ± 16	7.7 ± 0.5
PS-09-90 ^{a, d}		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	98 ± 12	8.1 ± 0.7
PS-09-98 ^{a, b, e}		Glymo/TEOS/H ₂ O/HCl; Methanol	95 ± 9	7.3 ± 0.3

^a)30 min Umsetzung, ^b)50 °C Vakuumtrocknung, ^c)12 h Umsetzung, ^d)100 °C Vakuumtrocknung, ^e)Einsatz der doppelten Menge Glymo

Im Vergleich zur Standardmethode 1 (PS-07-37) werden für die Proben, funktionalisiert nach den Methoden 2 bis 5, geringere Biegefestigkeiten erzielt, trotz teilweise höheren Umsätzen bei der Funktionalisierung. Dies kann auf die Bildung von Agglomeraten zurückgeführt werden, die flexibler wirken als einzeln gebundene Glymo-Moleküle und somit eine verminderte Biegefestigkeit im späteren Komposit hervorrufen. Diese Annahme wird zum einen untermauert durch die geringeren Biegemodule, die auf elastische Materialien schließen lassen. Zum anderen konnte bei einzelnen Proben das Vorliegen von nicht kovalent gebundenen Agglomeraten nachgewiesen werden, da durch Extraktion eine Abnahme des Kohlenstoffwertes bestimmt wurde.

3.2 Primärfunktionalisierung mit Bisepoxiden

Bisepoxide stellen eine weitere Klasse von Funktionalisierungsreagenzien dar, die eine funktionelle Gruppe aufweisen und somit im Kompositmaterial kovalente Anbindungen zum umgebenen Harz bilden können. Bisher wurde eine kovalente Anbindung der Epoxysilane an die Oberfläche über die Silan-Funktion erzielt. Bei den Bisepoxiden kann durch das Öffnen einer Epoxidgruppe bei der Umsetzung mit der Oberfläche eine kovalente Bindung zwischen Bisepoxid und Oberfläche erzielt werden. Die zweite Epoxidgruppe kann für eine anschließende Reaktion mit weiteren Bisepoxiden oder der organischen Matrix zur Verfügung stehen.^[116] In den nachfolgenden Untersuchungen steht hauptsächlich das Mischglas Sr-Glas im Mittelpunkt.

3.2.1 Voruntersuchungen mit Cyclohexenoxid

Zum besseren Verständnis der Oberflächenfunktionalisierung mit Bisepoxiden werden erste Untersuchungen mit dem Monoepoxid Cyclohexenoxid vorgestellt. In Abbildung 3.19 ist schematisch die Reaktion von Cyclohexenoxid mit einer Oberfläche dargestellt.

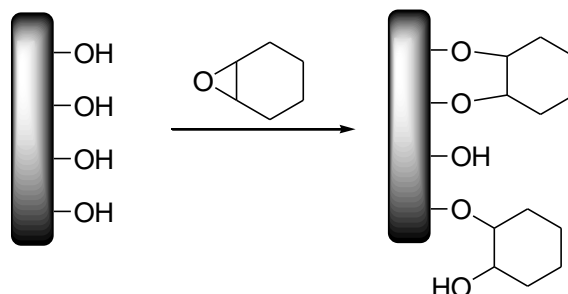


Abbildung 3.19 Mögliche Reaktionen von Cyclohexenoxid mit einer Oberfläche unter Öffnung des Epoxidrings.

Cyclohexenoxid weist im Gegensatz zu einem Bisepoxid nur eine Epoxidgruppe auf. Bei der Öffnung der Epoxidfunktion kann eine kovalente Anbindung an die Oberfläche erfolgen, aber auch eine Reaktion unter den einzelnen Cyclohexenmolekülen, die dann für eine Oberflächenfunktionalisierung nicht mehr zur Verfügung stehen. Beim Einsatz von Cyclohexenoxid ist es allerdings nicht möglich immobile Epoxide auf der Oberfläche zu erhalten. Jedoch können anhand erster Untersuchungen die Veränderungen der Oberfläche durch die Funktionalisierung studiert werden. In Tabelle 3.10 sind die Ergebnisse der Cyclohexenfunktionalisierung von Sr-Glas zusammengefasst.

Tabelle 3.10 Oberflächenfunktionalisierung von Sr-Glas mit Cyclohexenoxid.

Probe	Reaktionsbedingungen	C [%]		α -Wert	PT
		ermittelt	theoret.		
Sr-Glas	/	0.25	0.00	1.33	-
PS-10-01	110 °C; 5 h	0.48	3.95	0.99	-
PS-10-02	RT; 5 h	0.45	4.01	0.98	-

Die Ergebnisse weisen deutliche Unterschiede zwischen behandeltem und dem unbehandelten Sr-Glas auf. Trotz unterschiedlicher Reaktionstemperaturen werden für beide behandelten Feststoffe ähnliche Eigenschaften erhalten. Die Kohlenstoffwerte liegen bei ca. 0.5 % und damit deutlich unter den theoretischen Werten von ca. 4 %. Somit wurde nicht die gesamte zugegebene Menge an Cyclohexenoxid an die Oberfläche gebunden. Auch die Ergebnisse der Solvatochromieuntersuchungen bestätigen eine Veränderung der Oberflächen. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial Sr-Glas sind eine Abnahme des α -Wertes und eine geringere Farbstoffadsorption an der funktionalisierten Oberfläche zu verzeichnen. Wie zu erwarten,

sind auf den Oberflächen mit Hilfe des Preussmann-Test keine Epoxide nachweisbar. Ein Großteil des unumgesetzten Cyclohexenoxids konnte mittels Preussmann-Test in der abgetrennten Reaktionslösung nachgewiesen werden. Diese Voruntersuchungen am Sr-Glas weisen auf eine mögliche Oberflächenfunktionalisierung durch Cyclohexenoxid hin.

3.2.2 Variation der Oberflächenfunktionalisierungsmethode von Sr-Glas mit Bisepoxiden

Nach den erfolgreichen Voruntersuchungen von Sr-Glas mit Cyclohexenoxid erfolgt die Umsetzung mit verschiedenen Bisepoxiden. Die verwendeten Bisepoxide weisen jeweils zwei Cyclohexenoxid-Strukturen auf. Im Uvacure 1500 (Uvacure) sind die beiden Cyclohexenoxid-Strukturen mittels einer Esterfunktion verbunden und im Silbione UV Polymer 30 (Silbione) mittels einer Methyldisiloxaneinheit (siehe Abbildung 3.20).

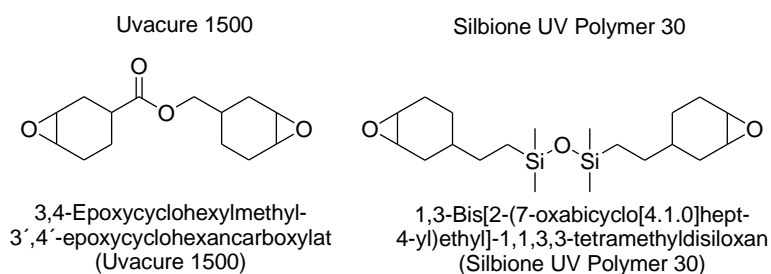


Abbildung 3.20 Die verwendeten Bisepoxide Silbione und Uvacure für die Oberflächenfunktionalisierung von Sr-Glas.

Die Oberflächenfunktionalisierung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Die einzelnen Methoden unterscheiden sich darin, ob die Proben im Vorfeld getrocknet werden, bei welcher Reaktionstemperatur die Umsetzung erfolgt und ob eine anschließende Reinigung der Feststoffe durchgeführt wird oder lediglich ein Entfernen des Lösungsmittels. Das Ziel des Trocknungsschrittes ist die Aktivierung der Oberfläche, wodurch ein höherer Umsatz bei der Funktionalisierung mit den Bisepoxiden erreicht werden könnte. Auch die unterschiedlichen Aufarbeitungen der Proben nach dem Umsetzungsschritt gelten der Erhöhung der Funktionalisierung. Durch das Entfernen des Lösungsmittels verbleibt das gesamte zugegebene Funktionalisierungsreagenz auf der Oberfläche. Dies führt wiederum zu einer Erhöhung des Umsatzes. Schematisch sind die verschiedenen Methoden in Abbildung 3.21 zusammengefasst. Nachfolgend werden die Funktionalisierungsmethoden mit Bisepoxiden als BiM (Bisepoxidmethoden) abgekürzt, um sich von den vorangegangenen Funktionalisierungsmethoden mit den Epoxysilanen zu unterscheiden.

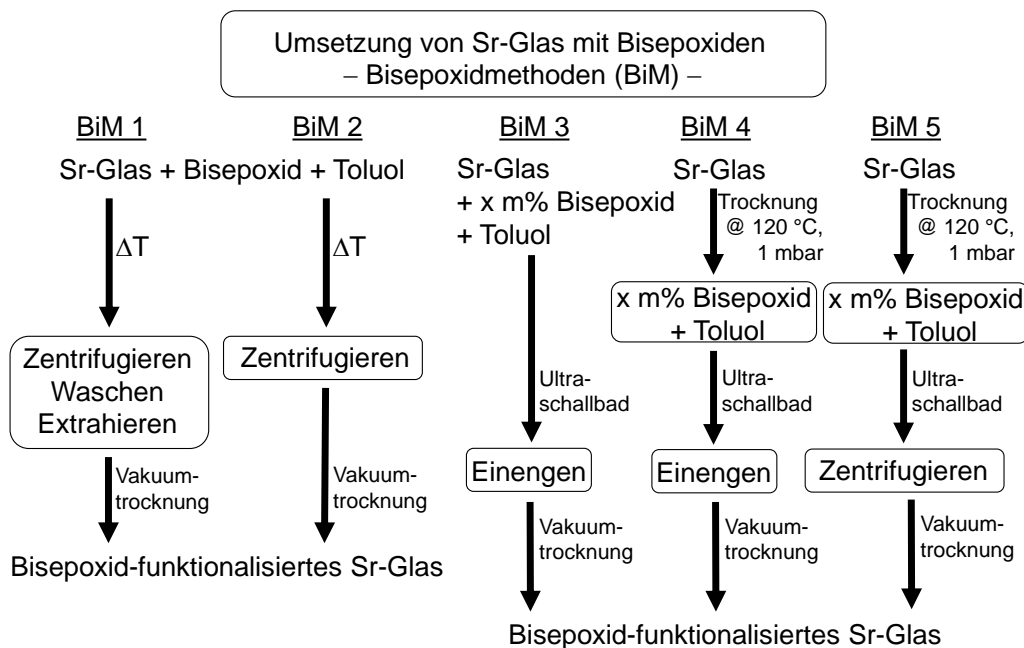


Abbildung 3.21 Die verschiedenen Funktionalisierungsmethoden von Sr-Glas mit den Bisepoxiden Uvacure und Silbione.

In Tabelle 3.11 sind die ermittelten Kohlenstoffwerte der nach BiM 1 und 2 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläser zusammengefasst. Diese unterscheiden sich je nach angewandter Reaktionsbedingung deutlich voneinander.

Tabelle 3.11 Uvacure- und Silbione-Funktionalisierung von Sr-Glas nach BiM 1 und 2.

Probe	Bisepoxid	BiM	Reaktions- bedingung	C [%]	
				ermittelt	theoret.
PS-07-32	Uvacure	1	110 °C; 5 h	1.36	33.29
PS-08-13			65 °C; 5 h	1.24	33.19
PS-08-14			45 °C; 5 h	1.17	33.29
PS-08-15			RT; 5 h	0.98	33.30
PS-08-18	Silbione	1 ohne Extraktion	110 °C; 5 h	2.03	33.51
PS-09-49		1	110 °C; 5 h	0.73	37.84
PS-09-56		2	110 °C; 5 h	10.44	37.83

Durch Waschen und Extrahieren der Proben wird der adsorbierte Teil der Bisepoxide nach der Umsetzung entfernt. Wie für die nach BiM 1 Uvacure-funktionalisierte Probe PS-08-18 zu erkennen ist, liegt der ermittelte Kohlenstoffgehalt ohne Extraktion höher als bei den extrahierten Proben. Nach der Umsetzung von Sr-Glas mit den Bisepoxiden Uvacure oder Silbione nach BiM 1 werden Kohlenstoffwerte von ca. 1 % bis 2 % ermittelt. Diese liegen deutlich unterhalb der theoretischen Werte von ca. 33 % bis 38 %. Damit verbleibt lediglich ein geringer Teil der zugegebenen Bisepoxidmenge an der Oberfläche.

Beim Vergleich der Silbione-funktionalisierten Proben nach BiM 1 und 2 zeigt sich, dass ohne Aufarbeitung (Waschen und Extrahieren) der Probe ein Kohlenstoffgehalt von ca. 10 % bestimmt wird. Dies ermöglicht den Rückschluss, dass ein Teil des Bisepoxids an der Oberfläche adsorbiert. Die Umsetzungen von Uvacure mit Sr-Glas erfolgten nach unterschiedlichen Reaktionszeiten und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Bei den Reaktionszeiten zeigt sich bezüglich des Kohlenstoffwertes keine signifikante Abhängigkeit. Jedoch ist mit zunehmender Reaktionstemperatur ein Anstieg des Kohlenstoffwertes zu verzeichnen (Abbildung 3.22).

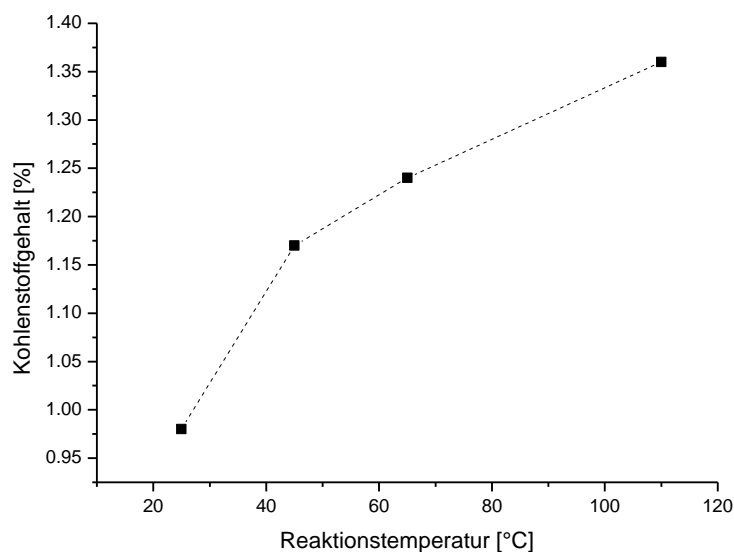


Abbildung 3.22 Abhängigkeit des Kohlenstoffwertes von der Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von Sr-Glas mit Uvacure.

Deutlich höhere Kohlenstoffwerte werden bei Anwendung der BiM 3, 4 und 5 erhalten (Tabelle 3.12). Durch das Einengen der Reaktionsmischung verbleibt die zugegebene Menge an Bisepoxid auf dem Sr-Glas und somit entsprechen die ermittelten Kohlenstoffwerte in etwa den berechneten Werten. Jedoch sind ab einer Bisepoxidmenge von ca. 20 m% Uvacure und 25 m% Silbione, in Bezug auf das eingesetzte Sr-Glas, größere Abweichungen bei den ermittelten Kohlenstoffwerten zu beobachten. Außerdem werden ab einer Bisepoxidmenge größer 15 % klebrige Feststoffe erhalten. Dies deutet darauf hin, dass die Sr-Glasoberfläche ca. 15 m% Bisepoxid aufnehmen kann und beim Einsatz von mehr Bisepoxid dies nicht mehr direkt an der Oberfläche haftet und somit höhere und ungleich verteilte Multischichten gebildet werden, die zu diesem Erscheinungsbild führen und auch die Schwankungen im Kohlenstoffwert erklären. Fraglich ist, ob die gesamte Funktionalisierung an die Oberfläche gebunden ist. Beim Experiment PS-09-68 (BiM 5), der Umsetzung von Sr-Glas mit 10 % Silbione für 30 Minuten und anschließendem Abfiltrieren, wird lediglich ein Kohlenstoffwert von 0.84 % erhalten, welcher deutlich unter den Kohlenstoffwerten der Proben der BiM 3 und

4 liegt. Dies zeigt, dass eine kovalente Anbindung der Bisepoxide nach dieser Methode nur in geringem Maße erfolgt und deutet außerdem darauf hin, dass durch Extraktion der Feststoffe adsorbiertes Bisepoxid entfernt werden kann. In Tabelle 3.12 sind die Kohlenstoffwerte der Feststoffe nach Extraktion mit Ethanol aufgelistet. Dabei ist jeweils eine Abnahme von 65 % bis 95 % des ursprünglichen Kohlenstoffwertes zu verzeichnen. Eine tendenziell geringere Abnahme der Kohlenstoffwerte ist nach der Extraktion der nach BiM 4 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläser zu beobachten. BiM 4 beinhaltet vor der Umsetzung mit dem Bisepoxid einen Trocknungsschritt. Dadurch kann eine Aktivierung der Oberfläche erfolgen, wodurch mehr Bisepoxid umgesetzt werden kann.

Tabelle 3.12 Oberflächenfunktionalisierung von Sr-Glas mit den Bisepoxiden Uvacure und Silbione mittels BiM 3, 4 und 5 (siehe Abbildung 3.21).

Uvacure					
BiM	Bisepoxid [%]	Probe	C[%] vor Extraktion		C[%] nach Extraktion
			ermittelt	theoret.	
3	5	PS-09-82	3.96	3.96	0.97
	10	PS-09-83	8.23	7.87	0.82
	15	PS-09-84	11.59	11.63	0.93
	20	PS-09-93	11.83–15.10	15.51	0.77
4	5	PS-09-85	5.95	4.06	1.24
	10	PS-09-86	7.72	7.71	1.25
	15	PS-09-89	13.32	11.54	2.58
	20	PS-09-92	15.10	15.43	1.51
Silbione					
3	5	PS-09-72	3.16	3.30	1.11
	10	PS-09-53	5.91	6.26	1.64
	15	PS-09-62	9.93	9.43	0.95
	20	PS-09-69	10.72	12.51	2.61
	25	PS-09-70	15.60	15.62	1.41
4	5	PS-09-80	3.38	3.23	2.00
	10	PS-09-71	6.31	6.20	4.58
	15	PS-09-75	10.44	9.45	2.34
	20	PS-09-73	12.17	12.55	0.83
	25	PS-09-94	13.30–17.10	15.64	5.26
5	10	PS-09-68	0.84	6.20	

3.2.2.1 ^1H -NMR-Untersuchungen der Extrakte

Rückschlüsse auf das Verhalten der Bisepoxide können die ^1H -NMR-Untersuchungen der Extrakte geben. In Abbildung 3.23 sind die ^1H -NMR-Spektren der Extrakte und die Konzentrationsverhältnisse aus geschlossenen und geöffneten Epoxiden in den Extrakten zur eingesetzten Menge an Bisepoxid dargestellt. Die Menge an Bisepoxid bezieht sich prozentual zur eingesetzten Menge an Sr-Glas.

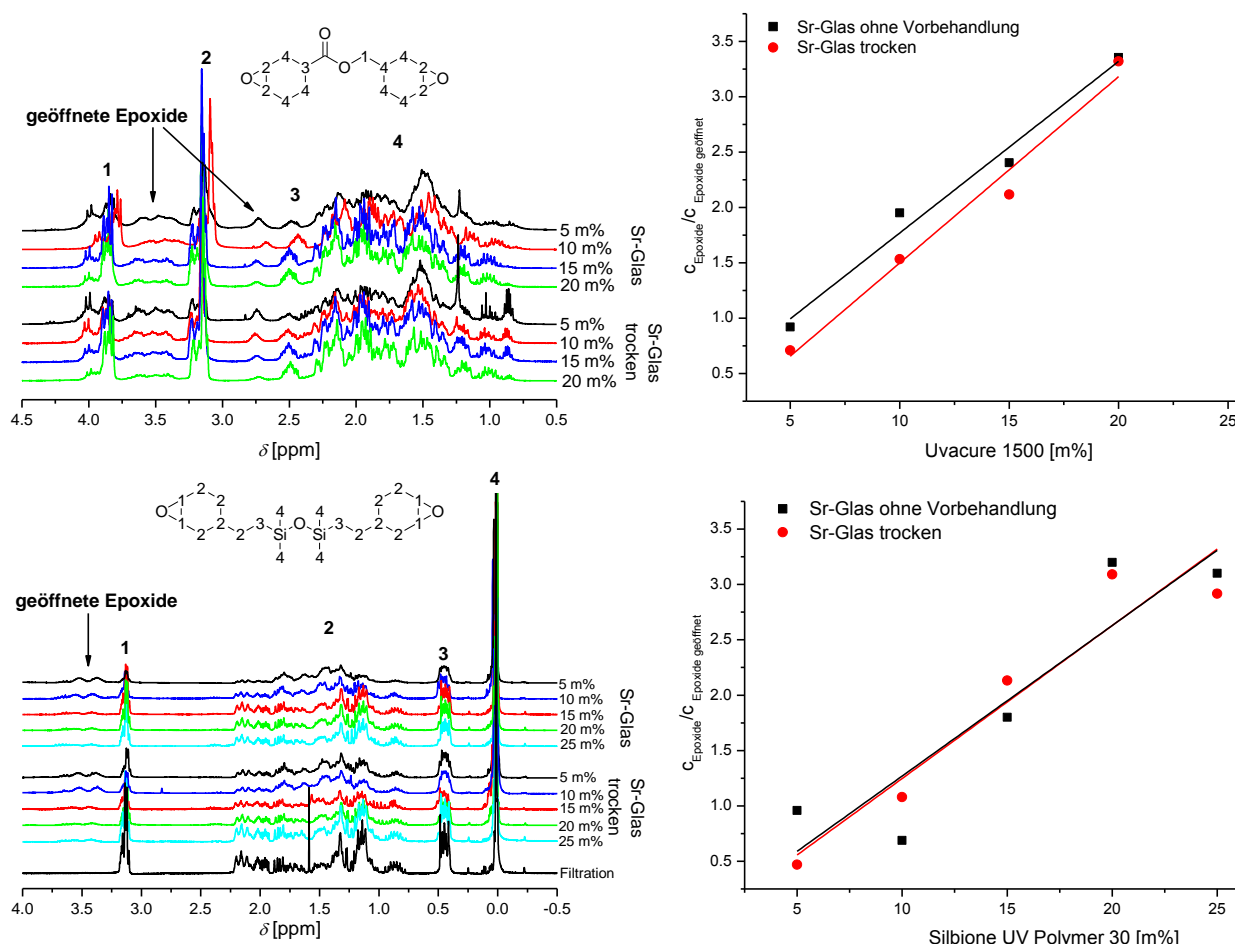


Abbildung 3.23 ^1H -NMR-Spektren der Bisepoxid-Extrakte, vermessen in CDCl_3 und Zuordnung der Signale zur entsprechenden Epoxidstruktur (links). Darstellung des Konzentrationsverhältnisses aus geschlossenen und geöffneten Epoxiden in den Extrakten zur eingesetzten Menge an Bisepoxid (rechts).

Die Extrakte der Uvacure- und auch der Silbione-funktionalisierten Sr-Gläser weisen eine ähnliche Zusammensetzung auf. In den Extrakten sind neben den Signalen des entsprechenden Bisepoxids weitere Signale für geöffnete Epoxide zu beobachten. Für das Uvacure treten diese im Bereich von ca. 3,8–3,3 ppm und 2,9–2,7 ppm auf und für Silbione im Bereich von 3,6–3,4 ppm. Bei Betrachtung der Integralverhältnisse von geschlossenen und geöffneten Epoxiden ist deutlich zu erkennen, dass bei einer Oberflächenfunktionalisierung

mit einer geringen Menge an Bisepoxid nach der Extraktion im Extrakt eine geringere Konzentration an geschlossenen Epoxiden vorliegt als bei der Oberflächenfunktionalisierung des Sr-Glases mit einer höheren Konzentration an Bisepoxid. Dies deutet darauf hin, dass jeweils die gleiche Initiatorkonzentration die Polymerisation des Bisepoxids initiierte trotz unterschiedlicher Bisepoxidmengen. Als Initiator dient dabei das Sr-Glas. Aus den bisherigen Ergebnissen ist kein signifikanter Unterschied zwischen vorher getrockneten und nicht getrockneten funktionalisierten Sr-Glasproben zu erkennen. Jedoch sind Unterschiede beim Vergleich eines Silbione-Extrakts mit einem entsprechenden Filtrat zu erkennen. Bei dem Filtrat erfolgte ebenfalls eine Umsetzung von Sr-Glas mit Silbione in Toluol, jedoch wurde das Lösungsmittel anschließend nicht bei vermindertem Druck entfernt, sondern der Feststoff abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Hingegen erfolgten die Extraktionen der Silbione-funktionalisierten Proben erst nach der Trocknung der Gläser. In dem ^1H -NMR-Spektrum des Filtrats (Abbildung 3.23 links unten) ist kein Signal für geöffnete Epoxide zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass eine Polymerisation des Bisepoxids erst durch eine erzwungene Adsorption auf dem Glas und der anschließenden Trocknung erfolgt.

3.2.3 Analytik an Bisepoxid-funktionalisierten Oberflächen

Auch bei der Umsetzung von Sr-Glas mit den Bisepoxiden dient der Kohlenstoffwert als Indikator für eine erfolgte Funktionalisierung. Jedoch kann dadurch keine Aussage zur kovalenten Anbindung an die Oberfläche und Struktur der Funktionalisierung getroffen werden. Die $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie kann bei diesen Oberflächenfunktionalisierungen nicht herangezogen werden, da die Bisepoxide keine Silicium-Atome beinhalten, welche Aufschluss über eine kovalente Anbindung liefern könnten. Da im $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Sr-Glas keine qualitative Unterteilung des Q-Signals möglich ist, kann somit auch keine Veränderung des Glases nach einer erfolgten Reaktion mit einem Bisepoxid beobachtet werden (siehe Anhang Abbildung 6.16). Ein Indiz über das Vorliegen von Bisepoxiden auf den Oberflächen ist anhand des Kohlenstoffwertes nach den Extraktionsuntersuchungen gegeben (siehe Tabelle 3.12). Jedoch können diese auch als polymere Hülle den Feststoff umschließen. Über die Struktur der Bisepoxide auf der Oberfläche können jedoch XPS- und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen Aufschluss geben.

3.2.3.1 XPS- und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen an Bisepoxid-funktionalisierten Oberflächen

XPS-Untersuchungen an einem nach BiM 1 Uvacure-funktionalisiertem Sr-Glas ermöglichen Aussagen zur Struktur des an der Oberfläche befindlichen Bisepoxids. Das dazugehörige C-1s-Spektrum ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Der C-1s-Peak kann in mehrere Komponentenpeaks unterteilt werden, die jeweils einem bestimmten Bindungszustand des Kohlenstoffes zugeordnet werden können.

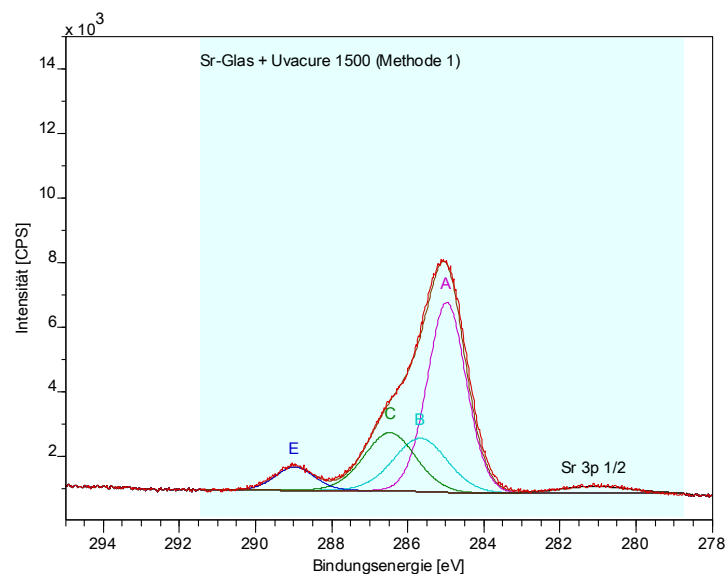


Abbildung 3.24 Das C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen des nach BiM 1 Uvacure-funktionalisierten Sr-Glases PS-07-32 und eine Zuordnung der Komponentenpeaks.

Der C-1s-Peak kann in vier Komponentenpeaks unterteilt werden. Dabei wird A bei 285.00 eV gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen zugeordnet. Peak B bei 285.72 eV stammt von einem Kohlenstoff benachbart zu einem Carbonylkohlenstoff, Peak C bei 286.50 eV von Kohlenstoffen einer Ether- oder Alkoholgruppe und Peak E bei 288.99 eV vom Carbonylkohlenstoff von Carbonsäureestern, welche vom Uvacure oder anorganischen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten des Glases stammen können. Kein Komponentenpeak kann dabei einem Epoxidkohlenstoff zugeordnet werden. Ein ähnliches Ergebnis wird im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum für die nach BiM 1 mit Silbione funktionalisierte Sr-Glasprobe beobachtet (Abbildung 3.25).

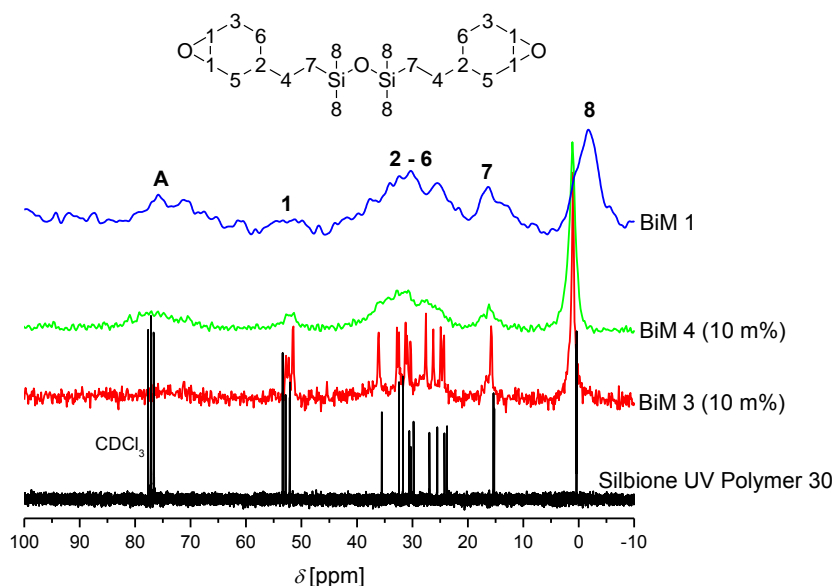


Abbildung 3.25 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum der Silbione funktionalisierten Sr-Gläser nach BiM 1, 3 und 4 im Vergleich mit dem $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums des Silbiones vermessen in CDCl_3 .

Die im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum auftretenden Signale der nach BiM 1 funktionalisierten Sr-Glasprobe können Silbione zugeordnet werden. Im Vergleich mit dem $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Silbiones, vermessen in CDCl_3 , sind die Signale im Festkörper-NMR-Spektrum für das nach BiM 1 und 4 funktionalisierte Sr-Glas deutlich breiter, da die Silbione-Funktionalisierung nicht frei beweglich auf der Probe vorliegt. Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des nach BiM 1 funktionalisierten Sr-Glases hebt sich Signal 1 der Epoxidgruppen bei ca. 52 ppm nicht aus dem Hintergrundrauschen hervor. Dies lässt auf geöffnete Epoxidgruppen schließen. Untermuert wird dieser Fakt durch das zusätzliche Signal A bei 63–73 ppm, welches durch Etherfunktionen hervorgerufen wird. Diese werden bei der Polymerisation der Epoxide gebildet. In den $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der nach BiM 3 und 4 funktionalisierten Sr-Glasproben wird das Signale 1 (ca. 52 ppm) der Epoxidgruppen des Silbiones detektiert. Jedoch ist auch in diesen Spektren das zusätzliche Signal A zu beobachten, was auf geöffnete und polymerisierte Epoxidgruppen hindeutet. Im Vergleich der beiden $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der nach BiM 3 und 4 funktionalisierten Proben sind deutliche Unterschiede in der Breite der einzelnen Signale zu erkennen. Wenn das Sr-Glas vorgetrocknet wird (BiM 4), sind die auftretenden Signale des Bisepoxids breiter und lassen auf eine relativ unbewegliche Silbione-Funktionalisierung schließen. Jedoch ist die Silbione-Funktionalisierung auf einem nicht vorbehandelten Sr-Glas beweglicher, was an den scharfen Signalen zu erkennen ist. Die Ursache kann die unterschiedliche Aktivität der Sr-Glasoberfläche sein. Durch die Trocknung wird die

Oberfläche aktiviert, wodurch eine vermehrte Polymerisation des Silbiones an der Oberfläche hervorgerufen werden könnte, was mit einer verminderten Beweglichkeit der Silbione-Funktionalisierung verbunden wäre. Ein Hinweis darauf könnte das Signal A für geöffnete Epoxide liefern, welches sich bei der vorgetrockneten Sr-Glasprobe (BiM 4) deutlicher aus dem Hintergrundrauschen hervorhebt als für die Probe, funktionalisiert nach BiM 3. Eine quantitative Aussage dazu kann anhand der Spektren nicht erfolgen.

3.2.3.2 Anwendung des Preussmann-Tests an Bisepoxid-funktionalisierten Oberflächen

Eine Aussage über das Vorliegen von Epoxiden kann auch mit Hilfe des Preussmann-Tests erhalten werden. Bereits bei den Epoxysilan-funktionalisierten Proben konnte gezeigt werden, dass der Preussmann-Test zeitliche und gerätetechnische Vorteile gegenüber den XPS- und den Festkörper-NMR-Untersuchungen aufweist. Bei Voruntersuchungen der Edukte Silbione und Uvacure mit NBP ist eine Verfärbung zu erkennen, die auf eine Reaktion der Epoxide mit NBP zurückzuführen ist. Somit ist der Nachweis für das Vorliegen von Epoxidgruppen auch für Bisepoxid-funktionalisierte Sr-Gläser möglich. In Tabelle 3.13 sind die Ergebnisse des Preussmann-Tests an den nach BiM 1 und 2 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben zusammengestellt.

Tabelle 3.13 Ergebnisse des Preussmann-Tests von Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben umgesetzt nach BiM 1 und 2.

Probe	BiM	Reaktionsbedingung	PT
PS-07-32	1 Uvacure	110 °C; 5 h	-
PS-08-13		65 °C; 5 h	-
PS-08-14		45 °C; 5 h	-
PS-08-15		RT; 5 h	-
PS-08-18	1 Uvacure, ohne Extraktion	110 °C; 5 h	+
PS-09-49	1 Silbione	110 °C; 5 h	-
PS-09-56	2 Silbione	110 °C; 5 h	-

Der Preussmann-Test an den nach BiM 1 und 2 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläsern bestätigt die Ergebnisse der XPS- und NMR-Untersuchungen. Auch mit diesem Verfahren werden keine Epoxidgruppen an den Oberflächen nachgewiesen. Lediglich für die nach BiM 1 funktionalisierte Probe PS-08-18 kann eine Verfärbung beobachtet werden. Im Gegensatz zu den anderen Proben der BiM 1 wurde diese Probe nicht extrahiert, wodurch noch Epoxide

an den Oberflächen vorliegen können. Auch die Probe PS-09-56, funktionalisiert nach BiM 2, wurde nicht extrahiert. Epoxide werden an den Oberflächen nicht nachgewiesen, jedoch wird eine Verfärbung der überstehenden Lösung beobachtet. Dies deutet auf ein Ablösen der Funktionalisierungskomponente durch Ethanol hin, da keine kovalent Bindung zur Oberfläche besteht.

Eine Verfärbung der überstehenden Lösung während des Preussmann-Tests tritt auch bei den nicht extrahierten nach BiM 3 und 4 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben auf. Dies kann ebenfalls auf das Ablösen eines Teils der Funktionalisierung zurückgeführt werden, wie bereits bei Extraktionsuntersuchungen gezeigt werden konnte. Jedoch ist zusätzlich auch eine Verfärbung der Oberfläche zu beobachten, die auf die Anwesenheit von Epoxiden hindeutet. Die Ergebnisse des Preussmann-Tests an den nach BiM 3, 4 und 5 funktionalisierten Proben vor und nach der Extraktion sind in Tabelle 3.14 zusammengestellt.

Tabelle 3.14 Ergebnisse des Preussmann-Tests von Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben nach BiM 3, 4, und 5 vor und nach der Extraktion.

BiM	Bisepoxid [%]	Uvacure			Silbione		
		Probe	PT vor	PT nach	Probe	PT vor	PT nach
			Extraktion			Extraktion	
3	5	PS-09-82	+	+	PS-09-72	+	+
	10	PS-09-83	+	+	PS-09-53	+	+
	15	PS-09-84	+	+	PS-09-62	+	+
	20	PS-09-93	+	+	PS-09-69	+	+
	25				PS-09-70	+	+
4	5	PS-09-85	+	+	PS-09-80	+	+
	10	PS-09-86	+	+	PS-09-71	+	+
	15	PS-09-89	+	+	PS-09-75	+	+
	20	PS-09-92	+	+	PS-09-73	+	+
	25				PS-09-94	+	+
5	10				PS-09-68	-	

Vor wie auch nach der Extraktion ist eine Verfärbung der Proben zu beobachten, die auf Epoxide an der Oberfläche schließen lässt. Lediglich bei der Funktionalisierung nach BiM 5 können keine Epoxide auf dem Sr-Glas nachgewiesen werden.

Mit Hilfe des Preussmann-Tests konnte gezeigt werden, dass die Funktionalisierung nach den BiM 3 und 4 geeignet sind, Epoxide an der Sr-Glasoberfläche zu erhalten. Eine Funktionalisierung der Oberflächen wird auch nach den BiM 1, 2 und 5 erzielt, jedoch können an diesen Proben keine Epoxide nachgewiesen werden. Die Ursache dafür liegt in der Reihenfolge der Aufarbeitungsschritte. Bei den BiM 1 und 2 erfolgt die Trocknung der Proben nach der Extraktion. Somit befinden sich während des Trocknungsschrittes keine

adsorbierten Bisepoxide mehr an der Oberfläche, die während des Trocknungsschrittes für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Im Gegensatz dazu erfolgt bei den BiM 3 und 4 eine Trocknung ohne Extraktion, wodurch weitere Reaktionen der Bisepoxid-funktionalisierung hervorgerufen werden. Daher können lediglich adsorbierte Bisepoxide an die Oberfläche binden oder mit bereits gebundenen Bisepoxiden umgesetzt werden. Die Umsetzung kann dabei nur mit einer Epoxidgruppe erfolgen, so dass die zweite Epoxidgruppe für weitere Reaktionen zur Verfügung steht.

3.2.3.3 Solvatochromieuntersuchungen an Bisepoxid-funktionalisierten Oberflächen

Die Solvatochromieuntersuchungen zur Ermittlung des α -Wertes können, wie auch bei den Epoxysilan-funktionalisierten Proben, für die Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben herangezogen werden. In Tabelle 3.15 sind die α -Werte der nach BiM 1 und 2 behandelten Proben zusammengestellt.

Tabelle 3.15 α -Werte der nach Methode 1 und 2 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläser.

Probe	BiM	Reaktionsbedingung	α -Wert
PS-07-32	1 Uvacure	110 °C; 5 h	1.16
PS-08-13		65 °C; 5 h	1.04
PS-08-14		45 °C; 5 h	1.15
PS-08-15		RT; 5 h	1.16
PS-08-18	1 Uvacure, ohne Extraktion	110 °C; 5 h	1.73
PS-09-49	1 Silbione	110 °C; 5 h	1.10
PS-09-56	2 Silbione	110 °C; 5 h	1.33

Nach vollständiger Aufarbeitung der nach BiM 1 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben ist eine Abnahme des α -Wertes von 1.33 des Ausgangsmaterials zu 1.04 bis 1.16 zu verzeichnen. Für die Sr-Glasprobe PS-08-18 wurde dagegen ein Anstieg des α -Wertes und für die Probe PS-09-56 keine Veränderung festgestellt. Dieser Anstieg kann mit dem Vorliegen einer höheren Konzentration an Bisepoxid zusammenhängen. Ein Ablösen der Funktionalisierungskomponente wurde beim Preussmann-Test für die nach BiM 2 umgesetzte Probe PS-09-56 beobachtet. Dies kann auch bei diesen Untersuchungen auftreten, da die Proben dafür ebenfalls in Lösung präpariert werden. Somit ist fraglich, ob der ermittelte α -Wert in diesem Fall die Acidität der Oberfläche richtig wiedergibt. Dies trifft auch für die nach BiM 3 und 4 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben vor den Extraktionen zu. In

Tabelle 3.16 sind die ermittelten α -Werte der nach BiM 3, 4 und 5 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben zusammengestellt.

Tabelle 3.16 α -Werte der nach Methode 3, 4 und 5 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläser.

BiM	Bisepoxid [%]	Uvacure			Silbione		
		Probe	α -Wert vor	α -Wert nach	Probe	α -Wert vor	α -Wert nach
			Extraktion			Extraktion	
3	5	PS-09-82	1.15	1.10	PS-09-72	0.87	0.98
	10	PS-09-83	0.88	0.94	PS-09-53	1.15	1.01
	15	PS-09-84	n. a.	0.93	PS-09-62	n. a.	0.94
	20	PS-09-93	n. a.	0.94	PS-09-69	n. a.	1.01
	25				PS-09-70	n. a.	1.01
4	5	PS-09-85	0.81	0.94	PS-09-80	0.91	1.01
	10	PS-09-86	0.75	0.94	PS-09-71	1.02	0.96
	15	PS-09-89	n.a.	0.94	PS-09-75	n. a.	1.05
	20	PS-09-92	n.a.	0.87	PS-09-73	n. a.	0.93
	25				PS-09-94	n. a.	0.98
5	10				PS-09-68	1.16	

Vor der Extraktion der Feststoffe ist eine Ermittlung der α -Werte für Sr-Glasproben mit einer Beladung von mindestens 15 % Bisepoxid nicht möglich, da zu wenig Farbstoff an den Oberflächen adsorbiert. Nach den Extraktionen weisen sowohl die Uvacure als auch die Silbione-funktionalisierten Proben ähnliche α -Werte im Bereich von 1.10 bis 0.94 auf, was auf ähnliche Oberflächeneigenschaften trotz unterschiedlicher Bisepoxid-Funktionalisierung hindeutet. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass nach der Extraktion Zentren der Oberfläche frei sind und somit eine ausreichende Farbstoffadsorption zur Ermittlung eines α -Wertes möglich ist.

Ein weiteres Indiz für eine veränderte Oberfläche liefert die Tatsache, dass nicht der gesamte Farbstoff nach der Adsorptionszeit an den Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben adsorbiert. Für die Probe PS-07-31 (BiM 1) wurde bei Konzentrationsuntersuchungen mit dem Sondenmolekül $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ eine adsorbierte Farbstoffkonzentration von 4 % im Vergleich zum Ausgangsmaterial Sr-Glas bestimmt. Damit zeigt sich, dass durch die Funktionalisierung von Sr-Glas mit dem Bisepoxid Uvacure einen Großteil der aktiven Zentren umgesetzt wird.

3.2.3.4 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien aus Bisepoxid-funktionalisierten Füllstoffen

Von ausgewählten Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben wurden, wie bereits bei den Epoxysilan-funktionalisierten Proben, Pasten hergestellt und ausgehärtet, um mechanische Untersuchungen durchzuführen. Die Ergebnisse der Biegefestigkeit (BF) und des Biegemoduls (BM) sind in Tabelle 3.17 zusammengefasst.

Tabelle 3.17 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien, hergestellt von ausgewählten Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläser.

Komponente	Methode	Werkstoffkennwerte	
		BF [MPa]	BM [GPa]
Sr-Glas	unbehandelt	ca. 40	ca. 6.0
Uvacure	1	69 ± 12	8.5 ± 0.7
Silbione	2	71 ± 13	6.1 ± 0.3
	3 (5 %)	75 ± 18	8.6 ± 0.2
	3 (20 %)	68 ± 12	6.4 ± 0.4

Trotz unterschiedlicher Funktionalisierungsreagenzien, Reaktionstemperaturen, Funktionalisierungskonzentration und auch Methoden werden ähnliche Werte für die Biegefestigkeit erhalten. Unterschiede bei den Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläsern zeigen sich im Biegemodul. Beim Vorliegen größerer Mengen an Bisepoxid nimmt der Biegemodul ab, was charakteristisch für einen elastischen Werkstoff ist. Jedoch zeigt sich für alle Proben im Vergleich zum unbehandelten Sr-Glas ein Anstieg der Werkstoffkennwerte. Dies deutet auf eine Anbindung des funktionalisierten Sr-Glases an die organische Matrix hin.

Im Vergleich mit den Epoxysilan-funktionalisierten Sr-Gläsern (BF: ca. 100 MPa; BM: ca. 9.0 GPa) sind geringere Werkstoffkennwerte zu verzeichnen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei Epoxysilan-funktionalisierten Sr-Gläsern eine höhere Anbindung des Sr-Glases an die organische Matrix besteht. Das Vorliegen von Epoxiden auf Epoxysilan-funktionalisiertem Sr-Glas konnte mit Hilfe des Preussmann-Tests nachgewiesen werden. Damit ist eine Reaktion der Glasfunktionalisierung mit der organischen Matrix unter Bildung einer kovalenten Verknüpfung möglich. Für die nach BiM 1 und 2 Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Glasproben konnten keine Epoxide nachgewiesen werden. Hingegen liegen Epoxide auf den nach BiM 3 funktionalisierten Sr-Gläsern vor, jedoch wird durch Extraktion ein Teil der Funktionalisierung wieder gelöst. Dieser lösliche Teil wirkt im Kompositmaterial nicht wie Funktionalisierung, sondern wie organische Matrix, wodurch sich der Füllstoffanteil verringert und dies Einfluss auf die Werkstoffkennwerte des Materials ausübt.

3.3 Primärfunktionalisierung mit Funktionalisierungsreagenzien ohne chemisch reaktiven Gruppen

Das Ziel einer Oberflächenfunktionalisierung kann neben dem Aufbringen von reaktiven Gruppen, wie in den Kapiteln 3.1 und 3.2 beschrieben, auch die Verminderung der Oberflächenreaktivität oder die Bildung einer Barrierschicht sein. Während reaktive Gruppen für eine spätere Reaktion benötigt werden, um z. B. an eine weitere Spezies zu binden, kann eine Funktionalisierung mit „inaktiven“ Gruppen dazu dienen, unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern.

Die Absenkung der Oberflächenreaktivität kann z. B. durch Dimethylsiloxangruppen oder auch Trimethylsilylgruppen ermöglicht werden. Durch eine Reaktion der Oberfläche mit Polydimethylsiloxan (PDMS) oder Hexamethyldisilazan (HMDS) kann dies realisiert werden. Die Bildung einer Barrierschicht dient zum Abfangen von beweglichen, reaktiven Spezies, die durch Diffusion die Glasmatrix verlassen und ebenfalls unerwünschten, frühzeitigen Reaktionen hervorrufen. Hierfür können Funktionalisierungsreagenzien Einsatz finden, die neben der Absenkung der Oberflächenreaktivität funktionelle Gruppen aufweisen, welche ein Abfangen von reaktiven Spezies ermöglichen wie z. B. *N,N*-Diethylaminopropyltrimethoxysilan (*N,N*-AS), welches als Säurefänger dienen kann.

Die erzielten Strukturen auf den Oberflächen nach der Umsetzung der Gläser mit diesen Funktionalisierungskomponenten unterscheiden sich deutlich voneinander. Während bei der PDMS-Funktionalisierung unterschiedlich lange Ketten an die Oberfläche gepfropft werden, wird eine einheitlichere Oberflächenfunktionalisierung durch den Einsatz von HMDS und *N,N*-AS erzielt (Abbildung 3.26). Durch die Funktionalisierung mit *N,N*-AS ist zwar die Anzahl der Anbindung an die Oberfläche nicht bekannt und ob die einzelnen Silanfunktionen kondensieren, jedoch ist die Funktionalisierung im Vergleich zur PDMS-Funktionalisierung einheitlicher. Bei der Funktionalisierung mit HMDS wird die Oberfläche mit Trimethylsilyl-Gruppen funktionalisiert und als Nebenprodukt entsteht NH_3 , welches das Reaktionssystem verlassen kann.^[201, 202]

Oberflächenfunktionalisierung mit HMDS

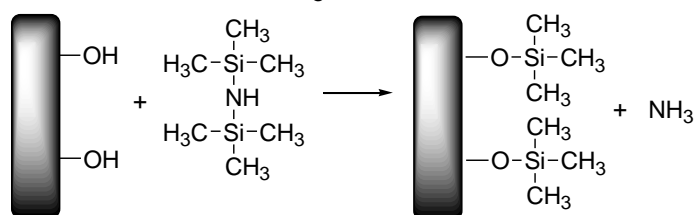
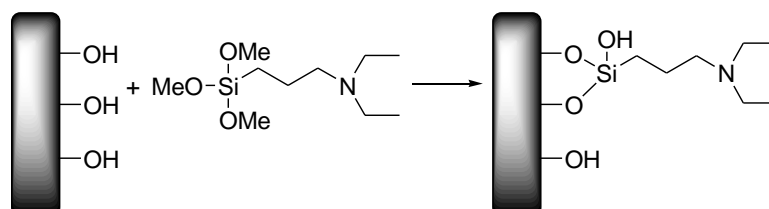
Oberflächenfunktionalisierung mit *N,N*-AS

Abbildung 3.26 Funktionalisierung einer Oberfläche mit HMDS und *N,N*-AS.

Abbildung 3.27 gibt einen kurzen Überblick bezüglich der angewandten Funktionalisierungsmethoden bei der Umsetzung mit PDMS, HMDS und *N,N*-AS.

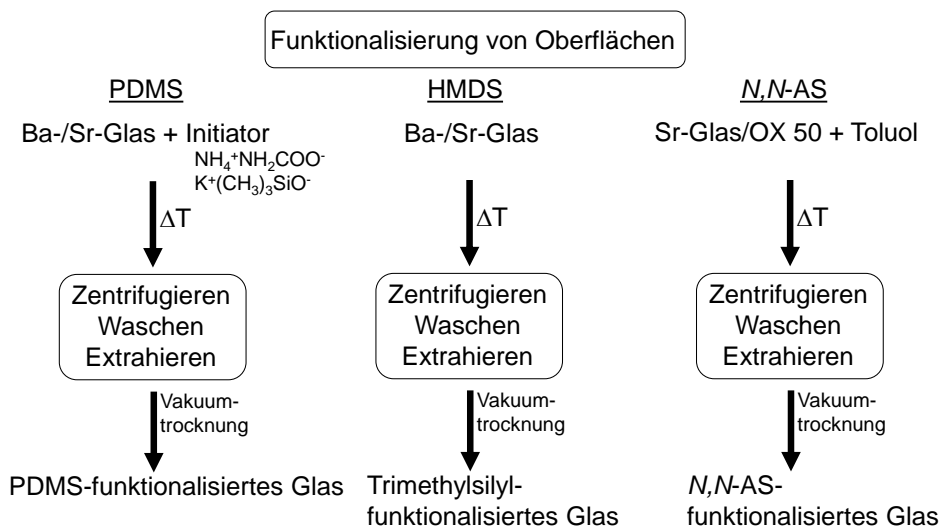


Abbildung 3.27 Funktionalisierung von Oberflächen unter Verwendung von Polydimethylsiloxan (PDMS), Hexamethyldisilazan (HMDS) oder *N,N*-Diethylaminopropyltrimethoxysilan (*N,N*-AS).

3.3.1 Voruntersuchungen am Polydimethylsiloxan (PDMS)

Bei der Funktionalisierung von Oberflächen mit PDMS dienen die Basen $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ oder $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ zur Spaltung der PDMS-Ketten. Die anschließende kovalente Anbindung der PDMS-Fragmente erfolgt über den Grafting-onto Mechanismus. In ersten Untersuchungen wurden beide Basen auf ihr Verhalten gegenüber PDMS studiert. Hierfür wurde ein CH_3 -terminiertes PDMS verwendet, was keine reaktiven Kettenenden aufweist. Die

eingesetzten Basen weisen unterschiedliches Reaktionsverhalten auf. $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ zersetzt sich bei 60 °C zu CO_2 und NH_3 ,^[46] wobei die gasförmigen Produkte die Reaktionsmischung verlassen können. Im Gegensatz dazu verweilt $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ bzw. dessen Reaktionsprodukt KOH im System und eine weitere Spaltung von PDMS ist möglich. Aus den nachfolgenden GP-Chromatogrammen (Abbildung 3.28) sind die unterschiedlichen Auswirkungen beider Basen zu erkennen.

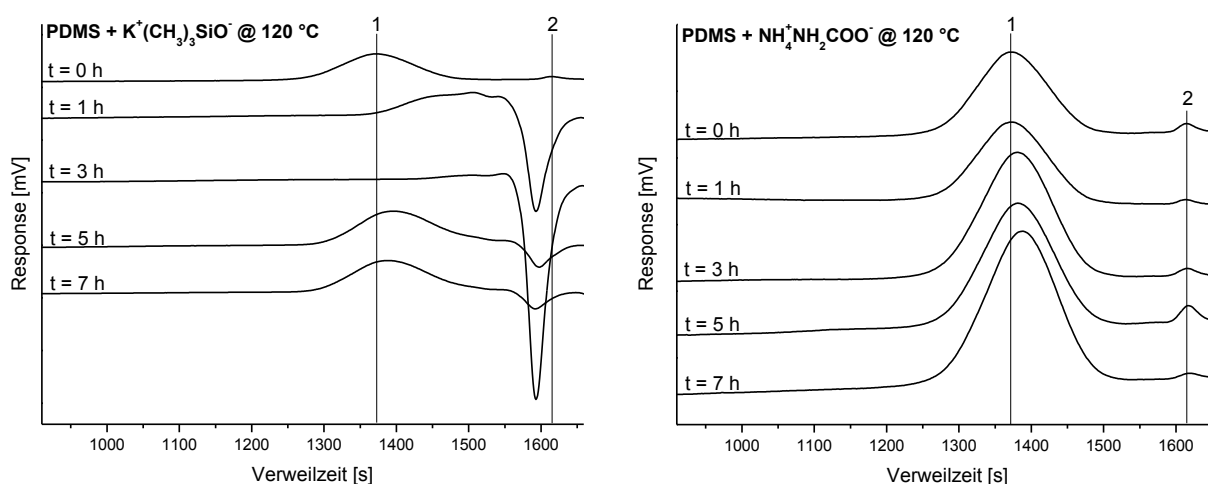


Abbildung 3.28 GPC-Untersuchungen von PDMS, umgesetzt mit $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ (links) und $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ (rechts) bei 120 °C nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Es zeigen sich zwischen den Basen $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ und $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ deutliche Unterschiede. Im GP-Chromatogramm des Ausgangs-PDMS ($t = 0$ h) werden die Banden 1 (ca. 1370 s; $M_n = 7700$ g/mol) und 2 (ca. 1615 s, $M_n = 300$ g/mol) detektiert. Bei der Umsetzung von PDMS mit $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ ist eine deutliche Veränderung der Bandenform und -lage zu beobachten. Peak 1 und 2 sind zum Zeitpunkt $t = 1$ h und $t = 3$ h deutlich verschoben. Während des Fortschreitens der Reaktionszeit verschieben sich die Bandenlage und -form des Peaks 1 hin zur Ausgangsposition. Bei der Reaktion von PDMS mit $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ werden kleinere Fragmente gebildet, die mit zunehmender Reaktionszeit zu größeren PDMS-Fragmenten kondensieren. Eine weitere Beobachtung bei der Reaktion von PDMS mit $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ ist die Trübung der Reaktionsmischung und die Abnahme des Reaktionsvolumens mit Zunahme der Reaktionszeit (Abbildung 3.29). Dies deutet auf ein Verdampfen der Reaktionsmischung hin, was durch die Bildung kleiner, leicht flüchtiger PDMS-Fragmente möglich ist.

Dahingegen ist bei der Reaktion von PDMS mit $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ die Bandenform und -lage über die gesamte Reaktionszeit dem Ausgangs-PDMS ähnlich. Auch beim Einsatz einer deutlich größeren Menge an $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ sind in dem GP-Chromatogramm keine

Unterschiede zwischen den Proben zu den Zeitpunkten $t = 0$ h und $t = 1$ h (siehe Anhang Abbildung 6.17) zu erkennen. Bei dem Einsatz von $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ scheint keine Zersetzung des PDMS zu erfolgen bzw. es werden nur kleine Fragmente an den Enden der PDMS-Kette abgespalten, die nicht detektiert werden können. Bei Zugabe von $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ zum PDMS ist ein starkes Schäumen der Reaktionsmischung zu erkennen, welches auf die Zersetzung der Base und Bildung gasförmiger Produkte zurückzuführen ist (Abbildung 3.29).

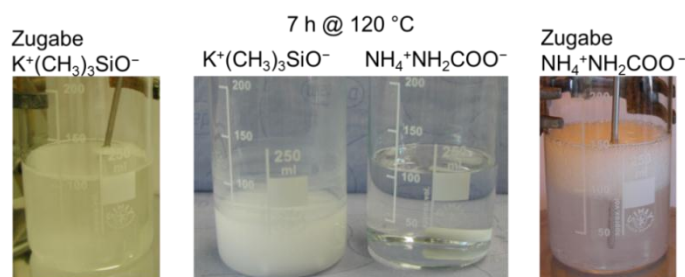


Abbildung 3.29 Verhalten von PDMS bei Zugabe von $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ (links) und $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ (rechts) und Vergleich der Volumina (mittig) der Systeme PDMS + $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ und PDMS + $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ nach 7 h bei 120 °C.

Der Reaktionsmechanismus der PDMS-Spaltung durch $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ wurde bereits in der Literatur ausführlich erläutert.^[87, 109, 110] Zur Aufklärung der möglichen Reaktion von PDMS mit $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ fanden gaschromatographische (GC) Untersuchungen der Gasphase des Systems PDMS und $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ statt. Dabei wird Methan nachgewiesen (Abbildung 3.30).

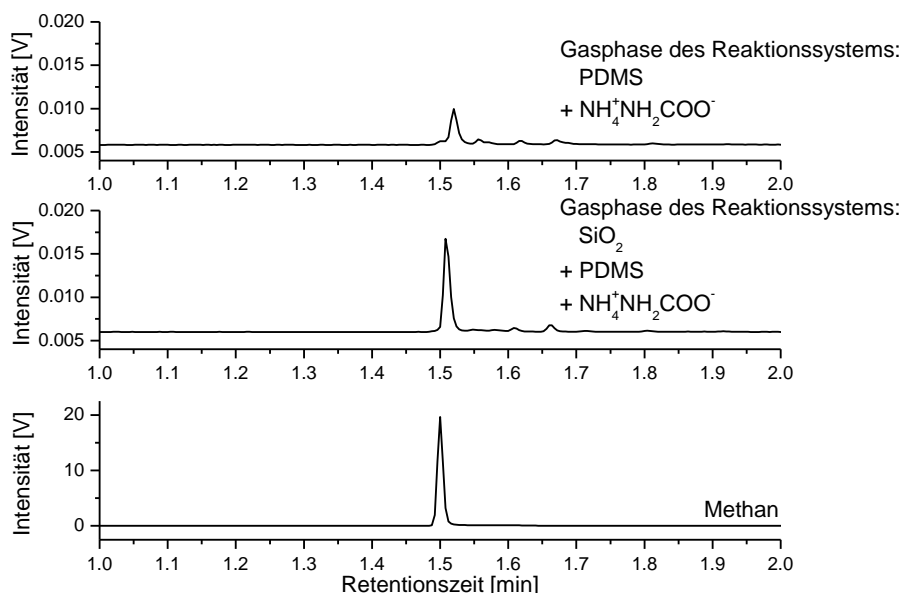


Abbildung 3.30 Gaschromatographische (GC) Untersuchungen der Gasphase der Systeme PDMS + $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ und SiO_2 + PDMS + $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ verglichen mit einem GC von reinem Methan.

Untermauert wird das Ergebnis der GC-Untersuchungen durch die Funktionalisierung einer SiO_2 Oberfläche mit Hexamethyldisiloxan bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Im $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 3.31) sind die Q-Signale des SiO_2 zu erkennen. Diese unterteilen sich in ein Q_4 -Signal (-110 ppm), der SiO_2 -Matrix, in ein Q_3 -Signal (-100 ppm), von isolierten Silanolgruppen und ein Q_2 -Signal (-90 ppm), von geminalen Silanolgruppen. Nach der Umsetzung mit Hexamethyldisiloxan wird das Q_2 -Signal nur noch als Schulter detektiert, was mit einer Reaktion an den geminalen Silanolgruppen zu erklären ist. Von der Funktionalisierung stammen das $\text{M}(\text{Q})$ -Signal bei 15 ppm, das $\text{D}_2(\text{Q})$ -Signal bei -18 ppm und das T^3 -Signal bei -65 ppm. Jedoch wird bei dieser Reaktion lediglich das Auftreten des $\text{M}(\text{Q})$ -Signals erwartet. Das $\text{D}_2(\text{Q})$ - wie auch das T_3 -Signal lassen auf eine weitere Reaktion schließen, die mit der Zersetzung der Base $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ im Zusammenhang steht. Mit Zunahme der Reaktionstemperatur treten die Signale der Oberflächengruppen deutlicher aus dem Hintergrundrauschen hervor. Dies kann auf die Zersetzung des $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ und der damit verbundenen Bildung von NH_3 zurückgeführt werden.

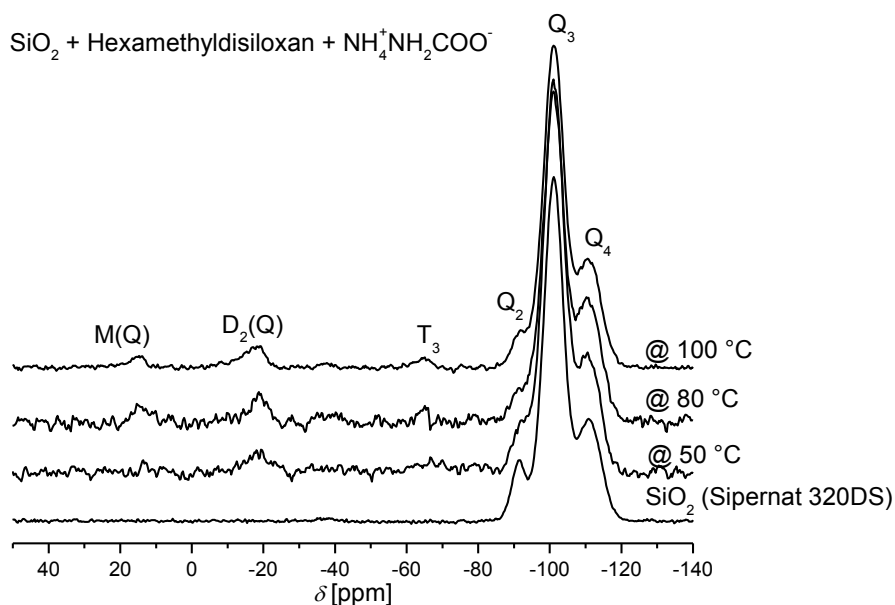
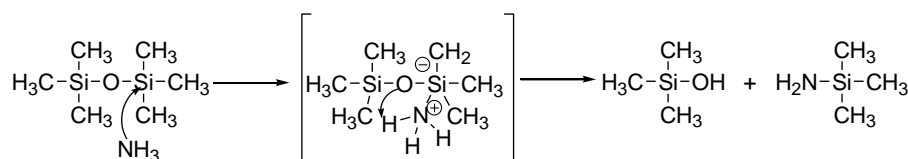
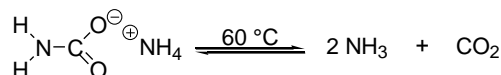


Abbildung 3.31 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von SiO_2 umgesetzt mit Hexamethyldisiloxan bei verschiedenen Reaktionstemperaturen verglichen mit dem unbehandelten SiO_2 .

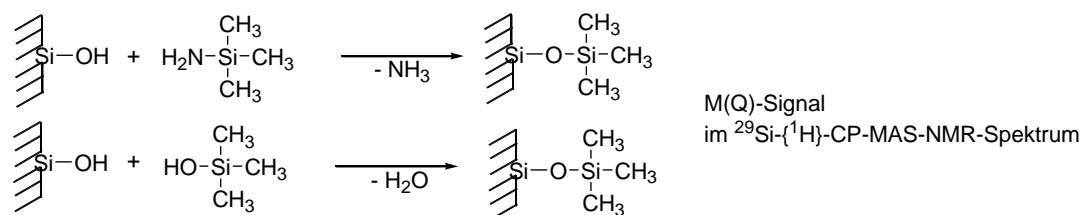
In Abbildung 3.32 ist ein möglicher Reaktionsmechanismus dargestellt, bei dem NH_3 als Katalysator wirkt und Methan abspaltet. Somit würde $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ lediglich als Katalysatorquelle dienen. Damit könnte ein nucleophiler Angriff des NH_3 -Stickstoffes am Si-Atom erfolgen und die Bildung einer Si-OH - und einer Si-NH_2 -Funktion bewirken. Beide Fragmente können mit Oberflächen-OH-Gruppen reagieren, wodurch eine Funktionalisierung

erfolgt. Beide Trimethylsilylfragmente sind im $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR als M(Q)-Signal detektierbar. Durch die Funktionalisierung wird erneut NH_3 frei und kann in einem weiteren Schritt reagieren. Ein nucleophiler Angriff des NH_3 kann auch an den Si-Atomen von gepfropften Fragmenten erfolgen, wodurch eine Methylgruppe unter Bildung von Methan abgespalten wird und erneut eine Si- NH_2 -Funktion vorliegt. Diese kann wiederum mit einer Oberflächen-OH-Gruppe reagieren, wodurch eine Zweifachanbindung erfolgt und diese als $\text{D}_2(\text{Q})$ -Signal beobachtet wird. Dieser Schritt kann sich wiederholen, wodurch eine T_3 -Signal hervorrufende Funktionalisierung erzielt wird.

Zersetzung von Ammoniumcarbamat



Oberflächenfunktionalisierung



weitere Reaktionen

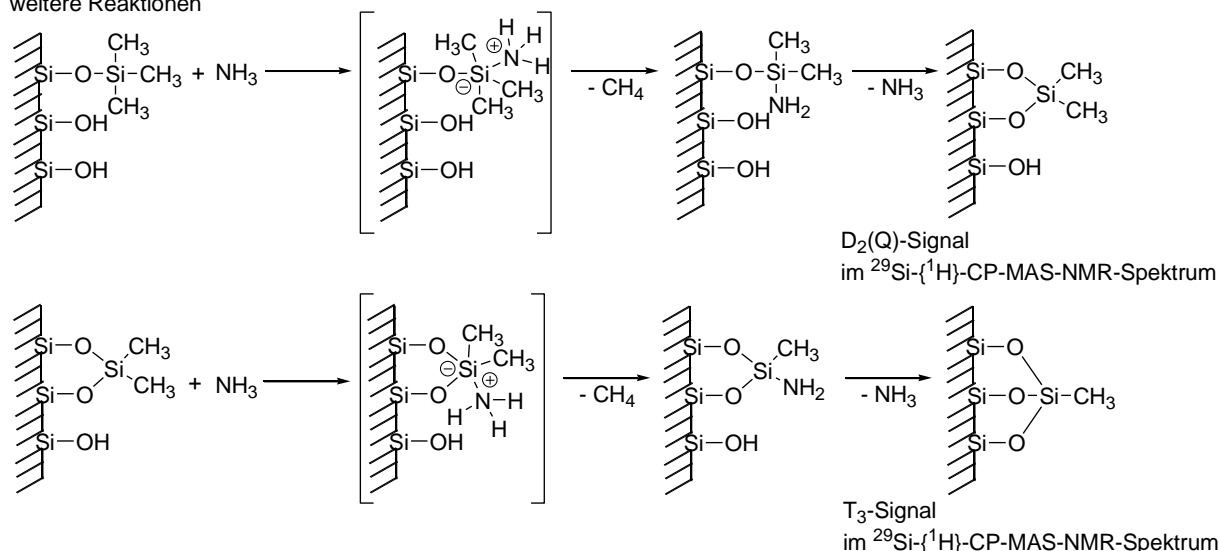


Abbildung 3.32

Hypothetischer Reaktionsmechanismus der Oberflächenfunktionalisierung. Zersetzung von $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ in CO_2 und NH_3 und die Spaltung von Hexamethyldisiloxan durch das entstandene NH_3 . Funktionalisierung der Oberfläche mit den entstandenen Fragmenten. Abspaltung von Methylgruppen an den gepfropften Fragmenten durch NH_3 und Bildung von CH_4 .

Dieser Reaktionsmechanismus kann auch auf PDMS übertragen werden. Da im GP-Chromatogramm keine Veränderungen des PDMS beobachtet wurden, kann davon ausgegangen werden, dass der Angriff an den Kettenenden erfolgt und somit die gebildeten Fragmente mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden können. Die Bildung von Methan unter Spaltung einer Si-C-Bindung wurde auch von Tacke *et al.* bei der Synthese von Spirosilicaten beschrieben.^[203]

Diese Voruntersuchungen ermöglichen den Nachweis, dass die Basen $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ und $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ PDMS-Ketten spalten und sich somit aktive Zentren im PDMS bilden, wodurch weitere Reaktionen mit z. B. Oberflächen-OH-Gruppen möglich sind.

3.3.2 Voruntersuchungen der Basen am Ba- und Sr-Glas

Die Voruntersuchungen am PDMS zeigten erste Unterschiede zwischen den Basen $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ und $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten kann sich bei einer Oberflächenfunktionalisierung auf die Glasoberflächen auswirken. Daher werden Untersuchungen der Mischgläser Ba- und Sr-Glas mit den Basen $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ und $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ durchgeführt. In Tabelle 3.18 sind die elementaranalytischen Ergebnisse und die α -Werte der Mischgläser nach einer Umsetzung mit den entsprechenden Basen zusammengefasst.

Tabelle 3.18 Umsetzung der Ausgangsmaterialien Ba-Glas und Sr-Glas mit den Basen $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ und $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$.

Probe	Base	n_{Base} [mmol/g Glas]	C [%]	N [%]	α -Wert
Ba-Glas	-	0.00	0.12	0.00	1.16
Ba-Glas-NH ₄	$\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$	1.28	0.14	0.00	1.13
Ba-Glas-K	$\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$	0.78	0.41	0.00	0.82
Sr-Glas	-	0.00	0.15	0.00	1.33
Sr-Glas-NH ₄	$\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$	1.28	0.29	0.00	1.24

Nach der Umsetzung von Ba- und Sr-Glas mit der Base $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ treten kaum Veränderungen der Gläser auf. Die Kohlenstoffwerte weisen keinen signifikanten Anstieg auf und Stickstoff, welcher von der Base oder dem Zersetzungsprodukt NH_3 stammen könnte, wird nicht nachgewiesen. Bei den Solvatochromieuntersuchungen zeigt sich für Ba- wie auch Sr-Glas keine signifikante Änderung des α -Wertes durch die Behandlung mit $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$, auch ist die UV/Vis-Spektren-Form der Proben gleich dem entsprechenden Ausgangsmaterial (siehe Anhang Abbildung 6.18). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass

eine Umsetzung der Mischgläser mit der Base $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ keine signifikante Auswirkung auf die Eigenschaft der Gläser hat. Größere Unterschiede sind bei der Umsetzung des Ba-Glases mit $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ zu erkennen. Durch die Basen wird die Oberfläche mit Trimethylsilyl-Gruppen funktionalisiert. Die damit verbundene Veränderung der Oberfläche ist am Anstieg des Kohlenstoffwertes und einer Absenkung des α -Wertes zu erkennen, was sich auch in einer Veränderung der Bandenform im UV/Vis-Absorptionsspektrum zeigt (siehe Anhang Abbildung 6.18). Dies deutet darauf hin, dass ein Teil der Oberflächenplätze funktionalisiert wurde. Untermauert wird dies anhand der nicht vollständig entfärbten, überstehenden Lösung nach den Solvatochromieuntersuchungen. Hingegen adsorbieren das unbehandelte Ba- und Sr-Glas wie auch die $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ behandelten Gläser den Farbstoff aus DCM vollständig. Die Veränderung der Glasoberfläche nach der Funktionalisierung mit $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ bzw. nicht erfolgte Veränderung nach der Umsetzung der Gläser mit $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ im Vergleich mit den Ausgangsmaterialien sind ebenfalls in den $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 3.33 zu erkennen.

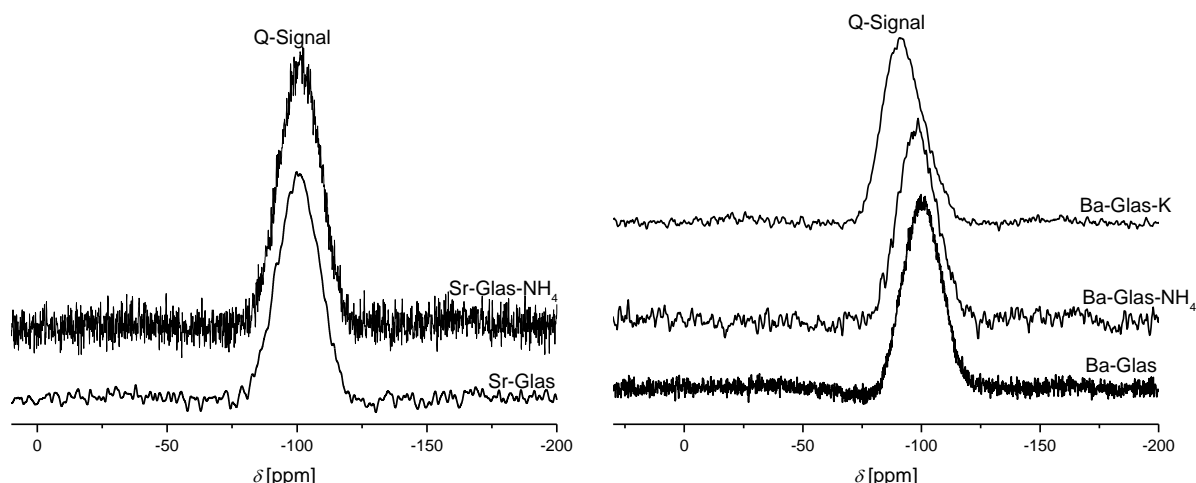


Abbildung 3.33 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von Sr-Glas vor und nach der Umsetzung mit $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ (links) und Ba-Glas vor und nach der Umsetzung mit $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ bzw. $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ (rechts).

In den $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren des Sr- und Ba-Glases, umgesetzt mit $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$, sind keine Veränderungen im Vergleich mit den jeweiligen unbehandelten Gläsern zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist das Q-Signal des Ba-Glases, umgesetzt mit $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$, im Vergleich zum Ausgangsmaterial von -100 ppm auf -91 ppm verschoben. Diese Tieffeldverschiebung resultiert aus den Kaliumsilanolatgruppen der Oberfläche.^[128b, 204, 205] Ein M(Q)-Signal bei ca. 13 ppm^[37, 119, 134] würde einen Rückschluss auf die Trimethylsilyl-Gruppe geben, jedoch ist solch ein Signal im NMR-Spektrum von Ba-Glas-K nicht zu beobachten. Dies kann auf eine zu geringe Funktionalisierung zurückgeführt werden, wodurch das Signal nicht zu erkennen ist.

3.3.3 Funktionalisierung von Ba- und Sr-Glasoberflächen mit PDMS, HMDS und *N,N*-AS

PDMS

Entsprechend den Ergebnissen der Voruntersuchungen wird die Oberflächenfunktionalisierung von Ba- und Sr-Glas mit OH-terminierten PDMS (0.8–0.9 m% OH) durchgeführt. Dabei dient PDMS gleichzeitig als Reaktant und Lösungsmittel und liegt somit im Überschuss vor. Bei den Versuchsreihen werden der Einfluss von Reaktionszeit wie auch Reaktionstemperatur genauer studiert. Die elementaranalytischen ermittelten Kohlenstoffwerte der Testreihen sind in Abbildung 3.34 für Ba-Glas und Abbildung 3.35 für Sr-Glas zusammengefasst.

Temp. [°C]	Dauer [h]	$\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$		$\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$	
		Probe	C [%]	Probe	C [%]
150	3	PS-06-30	0.77	PS-06-28	0.72
	5	PS-06-31	0.76	PS-06-29	0.87
	7	PS-06-34	0.51	PS-06-32	0.62
185	3	PS-06-37	0.82	PS-06-33	0.72
	5	PS-06-40	0.93	PS-06-35	3.29
	7	PS-06-41	0.81	PS-06-36	3.55

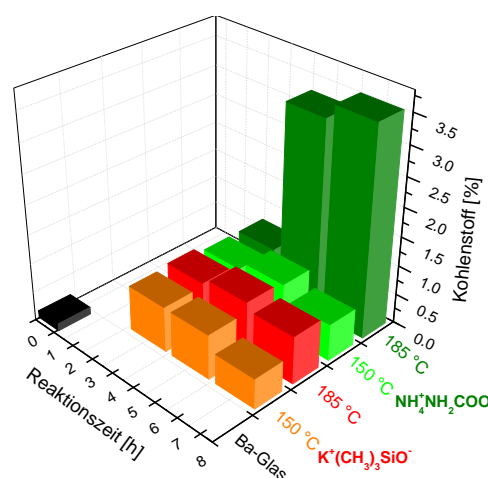


Abbildung 3.34 Funktionalisierung von Ba-Glas mit PDMS unter Verwendung von $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ oder $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ und Variation der Reaktionstemperatur und -dauer.

Bei der Umsetzung von von Ba-Glas mit PDMS werden bei 150 °C Kohlenstoffwert von ca. 0.75 % sowohl beim Einsatz von $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ als auch $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ erzielt. Durch Verlängerung der Reaktionszeit ist jeweils eine Abnahme der Kohlenstoffwerte der PDMS-funktionalisierten Ba-Gläser zu verzeichnen. Bei einer Reaktionstemperatur von 185 °C werden für das System PDMS + $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ geringfügig höhere Kohlenstoffwerte von ca. 0.85 % für die funktionalisierten Gläser erhalten. Hingegen ist bei einer Reaktionstemperatur von 185 °C für das System PDMS + $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ nach 5 Stunden ein signifikanter Anstieg des Kohlenstoffwertes der funktionalisierten Gläser auf über 3 % zu verzeichnen und eine weitere geringfügige Zunahme nach 7 Stunden. Als Ursache dafür kann die Silanolgruppenkondensation von gepfropften PDMS-Ketten mit freien PDMS-Ketten angenommen werden. Im System PDMS + $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ liegen während der gesamten Reaktionszeit Spezies vor, die PDMS-Ketten spalten und somit ist das Wachstum langer Ketten an der Oberfläche erschwert. Stickstoff kann in den festen Proben des Referenzsystems Ba-Glas +

$\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ und des Reaktionssystems Ba-Glas + PDMS + $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ nicht nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass die PDMS-spaltenden Spezies das Reaktionssystem verlassen konnten. Somit kann PDMS + $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ als das effektivere Funktionalisierungssystem angesehen werden. Dies wurde auf die PDMS-Funktionalisierung von Sr-Glas übertragen. Dabei wird auch eine Testreihe bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C durchgeführt (Abbildung 3.35).

Temp. [°C]	Dauer [h]	$\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$	
		Probe	C [%]
150	3	PS-07-03	0.79
	5	PS-07-05	0.72
	7	PS-07-08	0.98
185	3	PS-07-04	0.94
	5	PS-07-06	0.77
	7	PS-07-09	1.40
200	3	PS-07-14	1.09
	5	PS-07-15	1.41
	7	PS-07-16	1.41

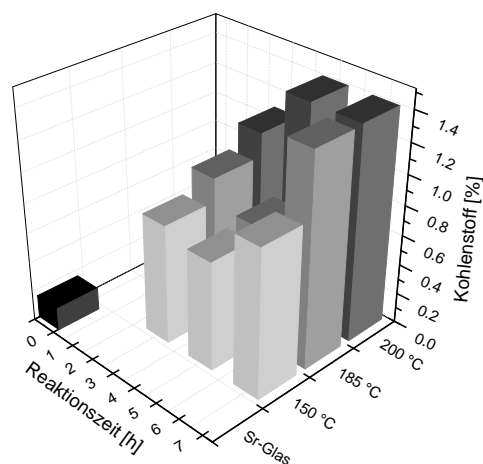


Abbildung 3.35 Oberflächenfunktionalisierung von Sr-Glas mit PDMS unter Verwendung von $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ und Variation der Reaktionstemperatur und -dauer.

Bei der PDMS-Funktionalisierung von Sr-Glas mit der Base $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ kann eine Zunahme des Kohlenstoffwertes der funktionalisierten Proben mit längerer Reaktionszeit und höherer Reaktionstemperatur beobachtet werden. Der höchste Kohlenstoffwert von ca. 1.4 % wird nach 7 Stunden bei 185 °C und ab 5 Stunden bei 200 °C erzielt. Die PDMS-Pfropfung erfolgt durch einen Grafting-onto Mechanismus, wobei die Pfropfung an die Oberfläche nur so lang möglich ist, wie PDMS-Ketten zur Oberfläche diffundieren können. Mit Zunahme der Pfropfdichte wird die Diffusion von PDMS-Ketten an die Oberfläche erschwert und damit auch eine weitere Pfropfung.^[44, 206] Neben der kinetischen Limitierung besteht auch eine thermodynamische Hinderung einer weiteren Pfropfung, da mit zunehmender Pfropfdichte die Ketten der Oberfläche mehr und mehr gestreckt vorliegen. Dies ist entropisch ungünstig, da die möglichen Konformationen der PDMS-Ketten an der Oberfläche gering sind und dies lediglich durch die Bildung einer neuen Bindung der PDMS-Kette zur Oberfläche kompensiert wird.^[44a, 206] Eine Zunahme der PDMS-Konzentration an der Oberfläche ist jedoch weiterhin möglich durch die Silanolgruppenkondensation von PDMS-Kettenenden. Allerdings findet diese Kondensation nicht nur an den gepfropften Kettenenden mit freien PDMS-Fragmenten statt, sondern auch zwischen freien PDMS-Fragmenten in der Lösung und zwischen zwei gepfropften Kettenenden. All diese Faktoren führen zu einer Abnahme der

Silanolgruppenkonzentration. Aus diesem Grund nimmt auch die Wahrscheinlichkeit für eine Kondensation von Silanolgruppen an gepfropften PDMS-Ketten ab. Im Vergleich zum Ba-Glas werden geringere Kohlenstoffwerte erzielt. Dies kann an einer höheren Pfropfdichte aufgrund einer anderen Oberflächenstruktur liegen.

Hexamethyldisilazan (HMDS)

Bei der Funktionalisierung von Ba- und Sr-Glas mit HMDS ist der Einsatz einer zusätzlichen Base im Gegensatz zur PDMS-Funktionalisierung nicht nötig. Die Umsetzung mit HMDS führt zu einer Trimethylsilyl-Funktionalisierung unter Bildung von NH_3 als Nebenprodukt. Im Vergleich mit der PDMS-Funktionalisierung werden signifikant geringere Kohlenstoffwerte der HMDS-funktionalisierten Gläser erhalten (Tabelle 3.19). Auch bei diesen Reaktionen dient HMDS sowohl als Reaktant als auch Lösungsmittel und liegt somit im Überschuss vor.

Tabelle 3.19 Zusammenstellung der Reaktionsbedingungen und elementaranalytischen Ergebnisse der Funktionalisierung von Ba- und Sr-Glas mit HMDS.

Glas	Probe	Bedingungen	C [%]	
			ermittelt	theoret.
Ba-Glas	PS-07-10	RT; 70 h	0.66	32.99
	PS-07-19	126 °C; 5 h	0.48	33.02
Sr-Glas	PS-07-11	RT; 70 h	0.39	32.55
	PS-07-18	126 °C; 5 h	0.48	32.71

Da auch bei den HMDS-funktionalisierten Proben kein Stickstoff nachgewiesen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass das entstehende Nebenprodukt NH_3 das Reaktionssystem verlassen hat bzw. durch die Waschvorgänge von der Oberfläche entfernt wird. Die Kohlenstoffwerte für das Ba- wie auch Sr-Glas liegen deutlich unter den berechneten Werten, was auf eine geringe Funktionalisierung schließen lässt. Alle Kohlenstoffwerte liegen in einem engen Bereich, so dass keine Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bzw. dem eingesetzte Glas im Rahmen des Fehlers der Messmethode erkennbar ist.

N,N-Diethylaminopropyltrimethoxysilan (N,N-AS)

Bei der Funktionalisierung mit *N,N*-AS werden Aminogruppen auf die Oberfläche gebracht, wobei die kovalente Anbindung durch eine Kondensationsreaktion der M-OH-Gruppen der Oberfläche mit den Trialkoxysilanen des *N,N*-AS erfolgt. In Hinblick auf eine spätere Mehrfachfunktionalisierung zusammen mit Epoxidfunktionen ist zu beachten, dass durch eine Funktionalisierung mit primären, sekundären und bestimmten tertiären Aminen eine unerwünschte Öffnung der Epoxide initiiert werden könnte. Aus diesem Grund erfolgte die

Funktionalisierung von Sr-Glas lediglich mit einer katalytischen Menge *N,N*-AS. Außerdem wurde ein *N,N*-Diethylaminosilan verwendet, da dieses weniger reaktiv als *N,N*-Dimethylaminosilan ist.^[122] Um gezielt die Wirkung einer *N,N*-AS-funktionalisierten Oberfläche auf Kompositmaterialien zu untersuchen, wurde das Silika OX 50 mit höheren *N,N*-AS Mengen funktionalisiert. Die elementaranalytischen Ergebnisse der Umsetzungen von *N,N*-AS mit Sr-Glas und Silika sind in Tabelle 3.20 zusammengefasst.

Tabelle 3.20 Zusammenstellung der Reaktionsbedingungen und elementaranalytischen Ergebnisse der Funktionalisierung von Sr-Glas und OX 50 mit *N,N*-AS.

Glas	Probe	Bedingungen	C [%]		N [%]	
			ermittelt	theoret.	ermittelt	theoret.
Sr-Glas	PS-08-99	110 °C; 5 h	0.32	< 0.1	< NWG	< 0.01
OX 50	PS-09-40	110 °C; 5 h	1.67	3.35–4.36	0.35	0.57
	PS-09-78	RT; 30 min Trocknung 100 °C	3.64	3.38–4.19	0.41	0.55

Anhand der Kohlenstoff- und Stickstoffwerte für das *N,N*-AS-funktionalisierte Sr-Glas kann keine Aussage zur Funktionalisierung erfolgen, da die theoretischen Werte unterhalb der Nachweisgrenze (NWG) liegen. Dies kann auf die katalytische Menge des eingesetzten *N,N*-AS zurückgeführt werden. Die Kohlenstoffwerte der *N,N*-AS-funktionalisierten OX 50-Proben sind signifikant höher und auch die Stickstoffwerte deuten auf eine Funktionalisierung hin. Dies resultiert aus der höheren Menge an eingesetztem *N,N*-AS. Jedoch unterscheiden sich die angewandten Methoden zur Funktionalisierung der OX50-Proben. PS-09-40 wurde in Toluol unter Rückfluss umgesetzt und der Feststoff anschließend mit dem Lösungsmittel gewaschen. Somit werden ca. 38 % bis 50 % des maximal möglichen Kohlenstoffwertes erzielt, da durch den Waschvorgang nicht angebundene Funktionalisierung von der Oberfläche entfernt wird. Im Gegensatz dazu wurde die OX 50-Probe PS-09-78 in Toluol mit *N,N*-AS für 30 Minuten suspendiert, anschließend das Lösungsmittel entfernt und bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Somit verbleibt das gesamte tertiäre Aminosilan an der Oberfläche. Erneut zeigt sich, dass bei einer geringen Funktionalisierung der Oberfläche keine Aussagen mittels Elementaranalyse erzielt werden. Für eine genauere Charakterisierung der Oberfläche werden weitere analytische Methoden herangezogen.

3.3.4 Analytik von Ba- und Sr-Gläsern funktionalisiert mit PDMS, HMDS und *N,N*-AS

Die bereits vorgestellten elementaranalytischen Ergebnisse der PDMS-Funktionalisierung der Ba- und Sr-Gläser finden Bestätigung durch FTIR-ATR-Untersuchungen (siehe Anhang Abbildung 6.19). Rückschluss auf die Struktur und kovalenter Anbindung der Funktio-

nalisation an die Oberfläche werden daraus nicht erhalten. Daher wird zur Charakterisierung dieser Proben die Festkörper-NMR-Spektroskopie herangezogen.

3.3.4.1 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen an PDMS-funktionalisierten Ba- und Sr-Gläsern

PDMS

Eine Aussage über die kovalente Anbindung des PDMS an der Oberfläche kann anhand der $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren erfolgen (Abbildung 3.36).

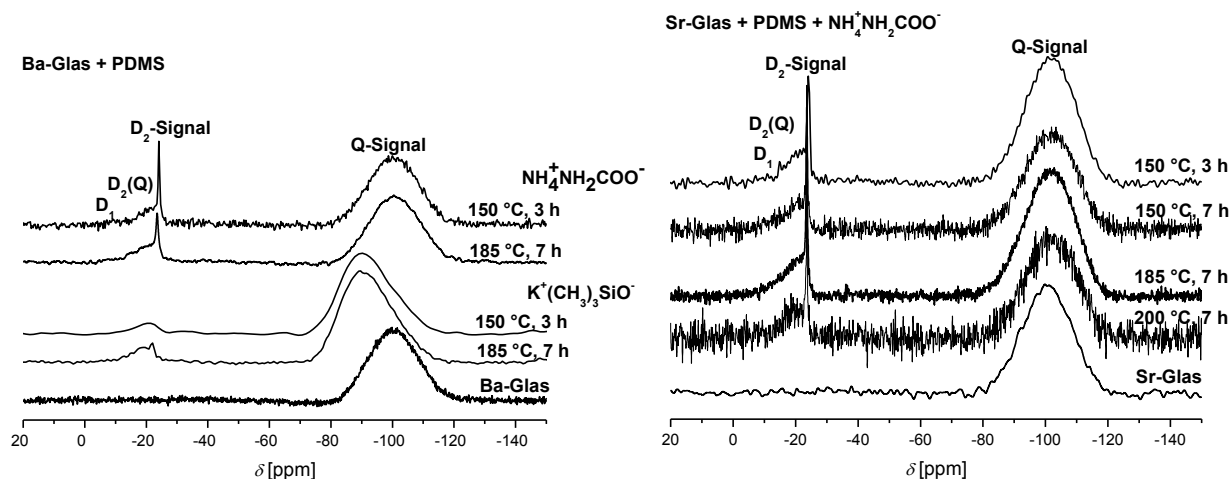


Abbildung 3.36 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von PDMS-funktionalisiertem Ba- und Sr-Glas.

Für die silikatische Ba- als auch Sr-Glasmatrix ist in den $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren jeweils ein Q-Signal bei ca. -100 ppm zu erkennen. Jedoch ist eine deutliche Tieffeld-Verschiebung zu ca. -90 ppm des Q-Signals bei der PDMS-Funktionalisierung von Ba-Glas unter Verwendung von $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ zu beobachten. Dies wird durch die Kaliumsilanolatgruppen der Oberfläche hervorgerufen. Bei Verwendung von $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ wird dagegen weder beim Sr-Glas noch beim Ba-Glas eine Verschiebung des Q-Signals beobachtet. Nach der PDMS-Funktionalisierung, sowohl beim Einsatz von $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ als auch $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$, werden zusätzliche D-Signale der PDMS-Funktionalisierung detektiert. Die D_1 -Signale bei ca. -12 ppm stammen von PDMS-Endgruppen, die eine Silanoleinheit aufweisen. Die kovalente Anbindung der PDMS-Ketten an die Oberfläche wird durch $\text{D}_2(\text{Q})$ -Signale bei ca. -19 ppm nachgewiesen. Von den Dimethylsiloxaneinheiten der gepropften Ketten stammen D_2 -Signale bei ca. -22 ppm. Bei der Oberflächenfunktionalisierung unter Verwendung von $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ sind breite D_2 -Signale zu beobachten, während beim Einsatz von $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ für das Ba- wie auch Sr-Glas schmale D_2 -Signale auftreten, die auf mobile PDMS-Ketten hindeuten, was wiederum auf längere Ketten schließen lässt. Dies untermauert auch die bereits diskutierten Kohlenstoffwerte, die ebenfalls

auf die Bildung langer Ketten zurückzuführen sind. Wie auch bei den Referenzuntersuchungen von Ba-Glas + $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ werden keine M(Q)-Signale bei 12 ppm detektiert, die von gepfropften Trimethylsilylgruppen der Base stammen. Dies kann auf eine Reaktion des $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ mit den PDMS-Ketten und die damit verbundene Pfropfung von Trimethylsilylgruppen an gespaltenen, freien PDMS-Kettenenden zurückgeführt werden. Die Umsetzung erfolgte im Überschuss von PDMS, wodurch die entstandenen CH_3 -terminierten PDMS-Ketten nicht zwingend an die Oberfläche gepfropft werden bzw. nach dem Pfropfen von aktiver Spezies, wie KOH wieder gespalten werden und somit ein Großteil nach Reaktionsende vom Feststoff abgetrennt wird. Dadurch werden auch keine M-Signale bei ca. 9 ppm von Trimethylsilylgruppen hervorgerufen.

HMDS

In dem $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum des HMDS-funktionalisierten Sr-Glases (Abbildung 3.37) kann neben dem Q-Signal ein zusätzliches M(Q)-Signal bei 12 ppm der Trimethylsilylgruppe der HMDS-Funktionalisierung beobachtet werden.

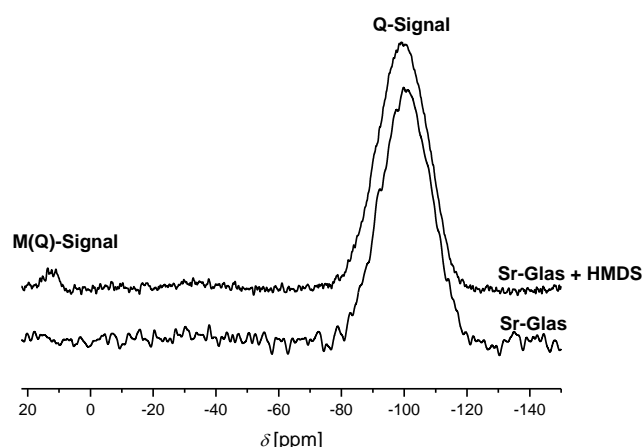


Abbildung 3.37 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Sr-Glas und einem bei 110 °C in Toluol HMDS-funktionalisiertem Sr-Glas.

3.3.4.2 Solvatochromieuntersuchungen an funktionalisierten Ba- und Sr-Gläsern

PDMS

Bei der Funktionalisierung der Oberflächen mit PDMS, HMDS und *N,N*-AS ist es von Interesse, den Einfluss der Funktionalisierungskomponenten auf den α -Wert der Produkte genauer zu untersuchen. In Abbildung 3.38 sind die ermittelten α -Werte zusammengefasst und graphisch für PDMS-funktionalisierte Ba-Gläser dargestellt. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial Ba-Glas ist für alle PDMS-funktionalisierte Proben eine Verringerung des α -Wertes von 1.16 auf ca. 0.85 bis 0.65 zu verzeichnen. Innerhalb des jeweiligen Systems PDMS + $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ bzw. PDMS + $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ sind die α -Werte ähnlich. Ein

weiterer Unterschied bei den Solvatochromieuntersuchungen von PDMS-funktionalisiertem Ba-Glas im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist die nicht vollständige Entfärbung der überstehenden Lösung von $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ in DCM. Aufgrund der PDMS-Funktionalisierung nimmt die Anzahl der freien Oberflächenplätze deutlich ab, wodurch nur ein Teil der zur Verfügung gestellten Farbstoffmoleküle an der Oberfläche adsorbieren kann.

Temp. [°C]	Dauer [h]	$\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$		$\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$	
		Probe	α -Wert	Probe	α -Wert
150	3	PS-06-30	0.75	PS-06-28	0.74
	5	PS-06-31	0.74	PS-06-29	0.75
	7	PS-06-34	0.71	PS-06-32	0.71
185	3	PS-06-37	0.80	PS-06-33	0.71
	5	PS-06-40	0.77	PS-06-35	0.65
	7	PS-06-41	0.78	PS-06-36	0.76

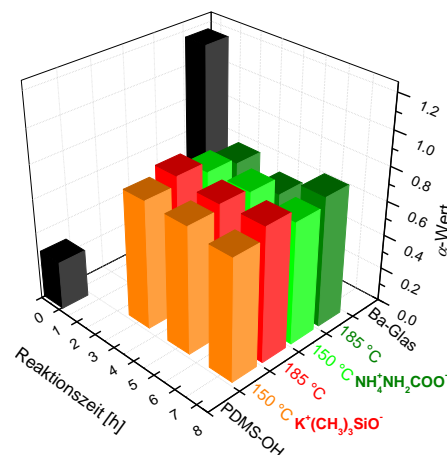


Abbildung 3.38 α -Werte von PDMS-funktionalisiertem Ba-Glas unter Verwendung von $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ und $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$, in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen.

Auch bei den PDMS-funktionalisierten Sr-Glasproben wird eine nicht vollständig entfärbte überstehende Lösung von $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ in DCM beobachtet. Aus Abbildung 3.39 können die Ergebnisse der Solvatochromieuntersuchungen abgelesen werden. Die α -Werte nehmen im Vergleich zum unbehandelten Sr-Glas deutlich von 1.33 auf bis zu 0.70 ab. Nach der Umsetzung bei 150 °C und 185 °C werden sehr ähnliche α -Werte bestimmt, welche jedoch deutlich niedriger sind im Vergleich zu denen nach der Umsetzung bei 200 °C. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass bei einer Temperatur von 200 °C zusätzliche aktive Zentren eventuell in der PDMS-Funktionalisierung gebildet werden und somit der α -Wert steigt.

Temp. [°C]	Dauer [h]	$\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$	
		Probe	α -Wert
150	3	PS-07-03	0.78
	5	PS-07-05	0.74
	7	PS-07-08	0.76
185	3	PS-07-04	0.70
	5	PS-07-06	0.77
	7	PS-07-09	0.77
200	3	PS-07-14	1.08
	5	PS-07-15	1.03
	7	PS-07-16	1.10

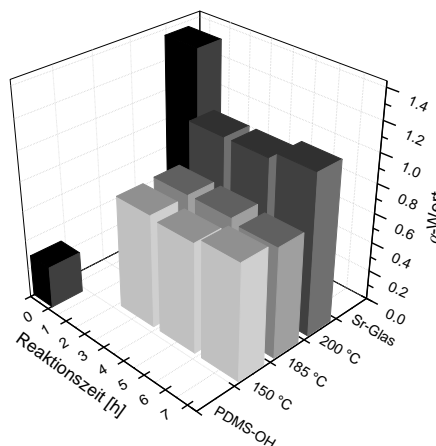


Abbildung 3.39 α -Werte von PDMS-funktionalisiertem Sr-Glas unter Verwendung von $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen.

HMDS und N,N-AS

Im Vergleich zu den PDMS-funktionalisierten Oberflächen wird auch bei der Oberflächenfunktionalisierung mit HMDS oder *N,N*-AS eine signifikante Abnahme des α -Wertes (Tabelle 3.21) beobachtet.

Tabelle 3.21 Ergebnisse der Solvatochromieuntersuchungen von HMDS- bzw. *N,N*-AS-funktionalisierten Oberflächen.

Hexamethyldisilazan			
Glas	Probe	Bedingungen	α -Wert
Ba-Glas	PS-07-10	RT; 70 h	0.99
	PS-07-19	126 °C; 5 h	0.91
Sr-Glas	PS-07-11	RT; 70 h	1.10
	PS-07-18	126 °C; 5 h	0.91

<i>N,N</i> -Diethylaminopropyltrimethoxysilan			
Glas	Probe	Bedingungen	α -Wert
Sr-Glas	PS-08-99	110 °C; 5 h	0.94
OX 50	PS-09-40	110 °C; 5 h	0.35
	PS-09-78	RT; 30 min Trocknung 100 °C	0.41

Für die HMDS-Funktionalisierung zeigt sich eine Abhängigkeit des α -Wertes von der Reaktionstemperatur. Mit steigender Reaktionstemperatur werden geringere α -Werte erzielt. Im Gegensatz zu den Funktionalisierungen mit Glymo oder PDMS zeigt sich bei den Solvatochromieuntersuchungen von HMDS-funktionalisierten Gläsern eine vollständige Adsorption des Farbstoffes, was auf die geringe Größe der Funktionalisierung zurückzuführen ist. Bestätigt wird dies auch durch die Solvatochromieuntersuchungen am *N,N*-AS-funktionalisierten Sr-Glas. Elementaranalytisch kann aufgrund der geringen eingesetzten Menge an *N,N*-AS keine Aussage über eine Funktionalisierung getroffen werden. Trotzdem ist eine signifikante Abnahme des α -Wertes von 1.33 auf 0.94 zu verzeichnen und die überstehende Lösung weist keine vollständige Entfärbung auf. Somit sind trotz der katalytischen Menge an *N,N*-AS ein Teil der Oberflächenplätze besetzt und eine vollständige Adsorption des gesamten Farbstoffes nicht möglich. Auch bei der *N,N*-AS-Funktionalisierung von OX 50 ist eine deutliche Abnahme des α -Wertes von 0.99 auf 0.35 zu beobachten. Dabei weist die Probe PS-09-40 mit dem geringeren Kohlenstoffwert einen geringeren α -Wert auf als die höher funktionalisierte Probe PS-09-78. Dies kann darin begründet sein, dass bei der Umsetzung unter Rückfluss und dem anschließenden Waschen der Probe nur der gebundene Teil des *N,N*-AS auf der Oberfläche verbleibt. Dadurch ist ein Teil der aktiven Zentren an der Oberfläche für den Farbstoff nicht mehr zugänglich. Dahingegen kann sich beim Entfernen des Lösungsmittels und der thermischen Nachbehandlung eine Siloxanschicht bilden, welche ebenfalls Zentren aufweist, an denen das Sondenmolekül adsorbieren kann. Somit ist der ermittelte höhere α -Wert der Probe PS-09-78 die Summe aus freien OX 50-Plätzen und neuen Plätzen der gebildeten Siloxanschicht. An den farbigen, überstehenden Lösungen ist deutlich

zu erkennen, dass für beide Proben jeweils nur ein geringer Teil des Farbstoffmoleküls an den funktionalisierten Oberflächen adsorbiert.

Die solvatochrome Methode weist eine hohe Empfindlichkeit auf und liefert daher genaue Ergebnisse.

3.3.4.3 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien aus PDMS-, HMDS, und *N,N*-AS-funktionalisierten Füllstoffen

Bei der Herstellung der Kompositmaterialien aus den funktionalisierten Füllstoffen und einer polymerisierbaren organischen Matrix werden zuerst Pasten erzeugt, die anschließend durch Polymerisation aushärten. Jedoch wurde für die Pasten mit PDMS-funktionalisierten Ba-Gläsern unter Verwendung von $\text{K}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-$ bei der Funktionalisierung keine Aushärtung erzielt. Der Grund dafür ist das gebildete KOH, welches eine Polymerisation inhibiert. Die *N,N*-AS-Funktionalisierung weist ebenfalls eine inhibierende Wirkung auf. Bereits bei der Zugabe von 5 m% des OX 50-Füllstoffes PS-09-78 härtet die Probe nicht mehr aus. Stabile Komposite bilden sich beim Einsatz von PDMS-funktionalisierten Füllstoffen bei Verwendung von $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ als Base und für die HMDS- wie auch die mit katalytischen Mengen *N,N*-AS-funktionalisierten Sr-Gläsern. In Tabelle 3.22 sind die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen zusammengefasst.

Tabelle 3.22 Werkstoffkennwerte PDMS-, HMDS und *N,N*-AS-funktionalisierter Sr-Gläser.

Probe/Füllstoff	Funktionalisierung	BF [MPa]	BM [GPa]
PS-07-22/Sr-Glas	PDMS + $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$	50 ± 10	6.9 ± 0.4
PS-07-35/Sr-Glas	HMDS	47 ± 6	8.8 ± 0.6
PS-09-69/Sr-Glas	<i>N,N</i> -AS	34 ± 1	10.4 ± 0.6

Die Kompositmaterialien, hergestellt aus PDMS-, HMDS und *N,N*-AS -funktionalisierten Sr-Gläsern, weisen Biegefestigkeiten der Größenordnung von nicht funktionalisiertem Sr-Glas (ca. 40 MPa) auf. Beim Ausgangsmaterial Sr-Glas wie auch den PDMS-, HMDS und *N,N*-AS-funktionalisierten Sr-Gläsern wird offensichtlich keine Bindung zwischen organischer Matrix und Füllstoff aufgebaut, wodurch die Biegefestigkeit im Vergleich zu einem Glymo-funktionalisierten Sr-Glas (ca. 100 MPa) gering ist. Für die PDMS-funktionalisierte Probe wird im Vergleich zu den HMDS- bzw. *N,N*-AS-funktionalisierten Gläsern ein geringerer Biegemodul bestimmt. Dies deutet auf ein elastisches Kompositmaterial hin. Im Gegensatz zu der HMDS- und der *N,N*-AS-Funktionalisierung liegen bei der PDMS-Funktionalisierung längere Ketten auf den Oberflächen vor, die ein elastisches Verhalten begründen.

3.4 Sekundärfunktionalisierung

Die Mehrfachfunktionalisierung dient dazu, neben Epoxiden, die als potentiell reaktive Bindungsglieder zwischen Glas und organischer Matrix fungieren, eine zusätzliche Funktionalisierung aufzubringen, die eine unerwünschte, verfrühte Reaktion der reaktiven Funktionalisierung mit z. B. der organischen Matrix verzögert bzw. verhindert. Diese verfrühte Reaktion kann durch acide, nicht funktionalisierte Oberflächenplätzen initiiert werden, was durch eine zusätzliche Funktionalisierung dieser Plätze verhindert werden kann. Somit ist das Ziel der Sekundärfunktionalisierung nicht die Reaktion mit einer bereits vorhandenen Funktionalisierung, sondern mit noch freien Oberflächenplätzen. In Abbildung 3.40 sind die verschiedenen Methoden der Sekundärfunktionalisierung schematisch dargestellt.

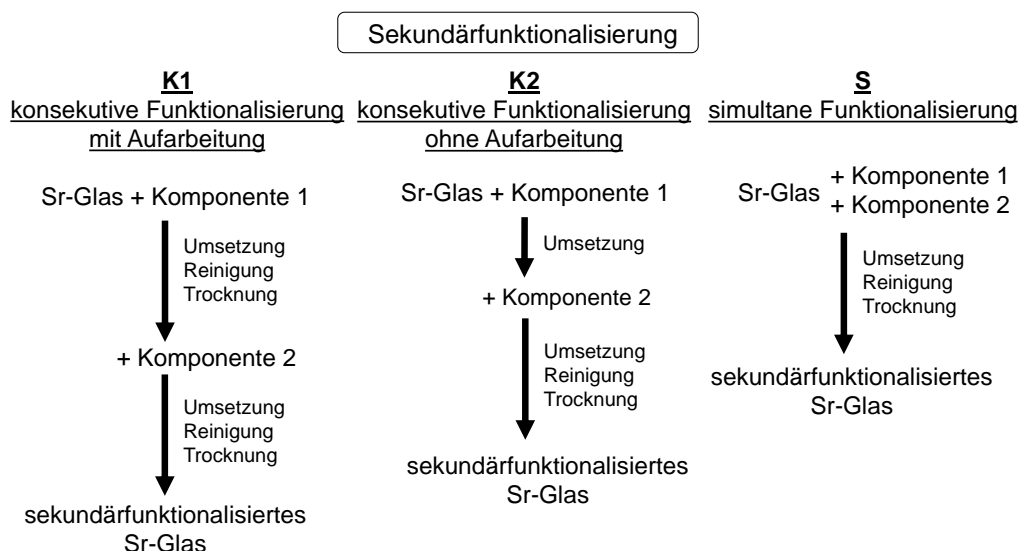


Abbildung 3.40 Verschiedene Methoden der Sekundärfunktionalisierung von Oberflächen mit zwei unterschiedlichen Funktionalisierungskomponenten.

Die Methoden unterscheiden sich insofern, da bei der konsekutiven Umsetzung mit Aufarbeitung (K1) nach jedem Reaktionsschritt eine Reinigung und Trocknung des Feststoffes erfolgt. Somit ist eine Charakterisierung der Zwischenprodukte möglich. Bei der konsekutiven Funktionalisierung ohne Aufarbeitung (K2) wird der Feststoff nach der ersten Umsetzung ohne Reinigungs- und Trocknungsschritt mit der zweiten Funktionalisierungskomponente umgesetzt. Dies ermöglicht im Vergleich zur K1-Methode das Einsparen von Zwischenschritten. Bei der simultanen Funktionalisierung (S) werden die beiden Funktionalisierungskomponenten gleichzeitig mit dem Feststoff umgesetzt. Ein wichtiger

Untersuchungsschwerpunkt für die K1- und K2-Methode stellt auch die Reihenfolge der eingesetzten Funktionalisierungskomponenten dar, da dies einen Einfluss auf die anschließende, aber auch bereits vorhandene Funktionalisierungsschicht ausüben kann. Entstehen im zweiten Reaktionsschritt unerwünschte Nebenprodukte, so kann sich dies negativ auf die bereits bestehende Funktionalisierung auswirken. Erfolgt im ersten Reaktionsschritt ein hoher Umsatzgrad, so wird eventuell die bereits funktionalisierte Oberfläche im zweiten Reaktionsschritt nicht ausreichend mit der zweiten Komponente umgesetzt, da zu wenig freie Zentren auf der Oberfläche vorhanden sind und somit wird nicht die gewünschte Wirkung erzielt.

Anhand von Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass die Umsetzungen von 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Glymo) mit Sr-Glas wie auch Polydimethylsiloxan (PDMS) mit Sr-Glas eine Veränderung des Sr-Glases (siehe Kapitel 3.1 und 3.3) bewirken. Während die Funktionalisierung mit Glymo hohe Werkstoffkennwerte ermöglicht, kann durch die PDMS-Funktionalisierung eine Absenkung des α -Wertes, was auf eine Umsetzung von aktiven Zentren deutet, erzielt werden. Durch eine Funktionalisierung von Sr-Glas mit Glymo und PDMS könnten diese beiden Eigenschaften kombiniert werden. Dabei findet die konsekutive Funktionalisierung mit Aufarbeitung (K1) Anwendung, wobei erst die Umsetzung mit PDMS und anschließend mit Glymo durchgeführt wird. Dies kann zu einer Funktionalisierung, wie sie in Abbildung 3.41 dargestellt ist, führen. Glymo kann sowohl mit OH-Gruppen der Oberfläche reagieren, aber auch mit Silanolgruppen der Kettenenden von gepfropften PDMS-Ketten. Bei einer Primärfunktionalisierung mit Glymo und anschließender PDMS-Funktionalisierung könnte dies eine Überlagerung der Epoxidgruppen mit PDMS-Ketten zur Folge haben. Bei der Bildung des Kompositmaterials wären die Epoxidgruppen abgeschirmt, wodurch sich weniger bzw. keine kovalenten Bindungen zur organischen Matrix aufbauen können.

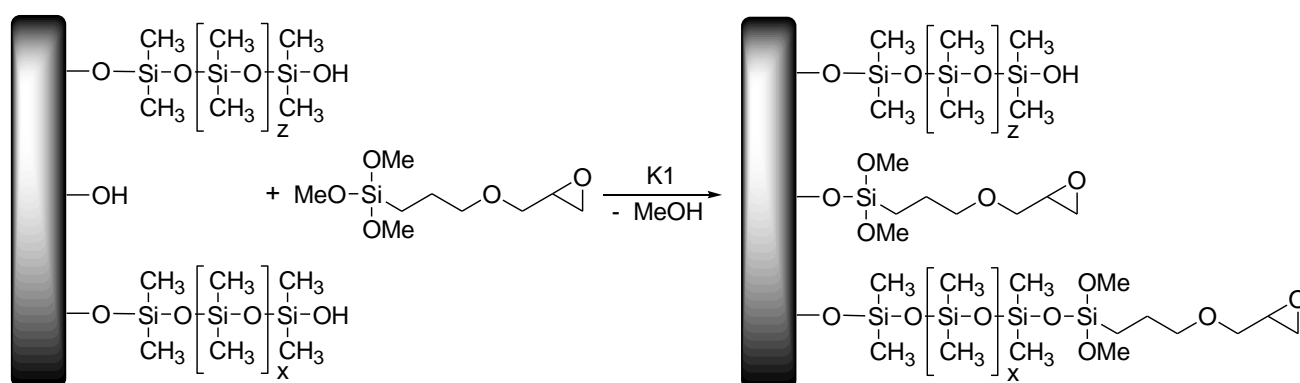


Abbildung 3.41 Mögliches Szenario der Sekundärfunktionalisierung eines PDMS-funktionalisierten Sr-Glases mit Glymo.

Jedoch kann bei einer Sekundärfunktionalisierung einer PDMS-funktionalisierten Oberfläche die Reaktion eines Glymo-Moleküls mit Oberflächen-OH-Gruppen deutlich erschwert werden, da dafür eine Diffusion zur Oberfläche notwendig ist, die aufgrund der bereits bestehenden PDMS-Funktionalisierung gegen einen Konzentrationsgradienten verläuft.^[44, 206] Bei der Funktionalisierung mit HMDS statt PDMS wird die Oberfläche mit Trimethylsilylgruppen funktionalisiert, welche im Vergleich zu den PDMS-Fragmenten deutlich kleiner sind. Zum einen wird die Glymo-Funktionalisierung dadurch nicht so stark abgeschirmt und zum anderen kann Glymo beim Einsatz im zweiten Reaktionsschritt besser zu den noch freien Oberflächenplätzen diffundieren. Somit kann die Reihenfolge der Funktionalisierung variiert werden wie auch die angewandten Methoden K1, K2 und S. Diese Sekundärfunktionalisierung ist schematisch in Abbildung 3.42 dargestellt.

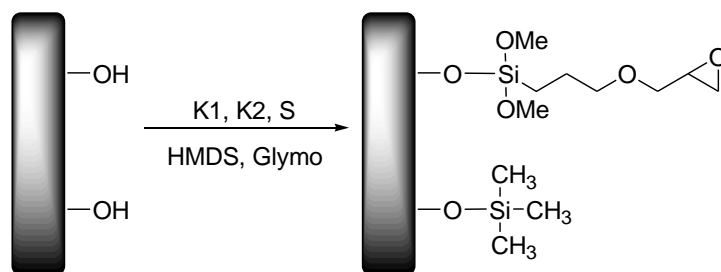
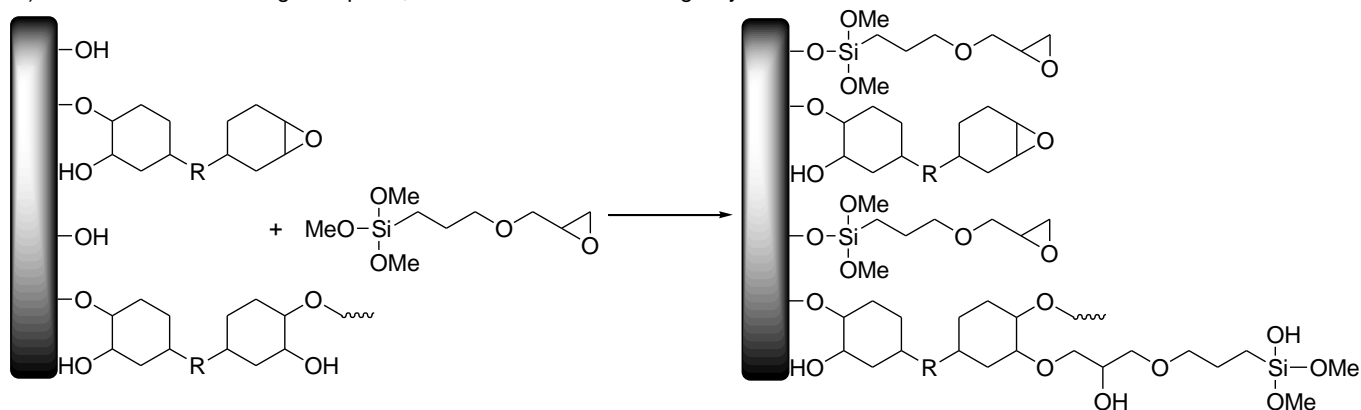


Abbildung 3.42 Funktionalisierung einer Oberfläche mit Epoxidgruppen und Trimethylsilylgruppen.

Durch eine Sekundärfunktionalisierung von Sr-Glas mit Glymo und einem Bisepoxid Uvacure oder Silbione (siehe Kapitel 3.2.2) wird das Ziel verfolgt, die Epoxidkonzentration zu erhöhen. Im Kompositmaterial kann dies zu einer erhöhten Bildung von kovalenten Bindungen der Funktionalisierung an die organische Matrix führen, was sich auf die Werkstoffkennwerte der Materialien auswirken kann. Bei dieser Sekundärfunktionalisierung kann sich die Reihenfolge der eingesetzten Funktionalisierungskomponenten auf die Funktionalisierung auswirken, wie in Abbildung 3.43 dargestellt ist. Generell gilt für beide Reihenfolgen, dass im zweiten Reaktionsschritt die Epoxidfunktion der zweiten Komponente mit einer bereits vorhandenen Epoxidfunktion reagieren kann und nicht zwangsläufig eine Reaktion mit der OH-Gruppen der Oberfläche erfolgen muss. Dabei können sich bei einer Sekundärfunktionalisierung mit Glymo neue Methoxy- oder auch Silanolgruppen bilden.

A) Primärfunktionalisierung: Bisepoxid; Sekundärfunktionalisierung: Glymo



B) Primärfunktionalisierung: Glymo; Sekundärfunktionalisierung: Bisepoxid

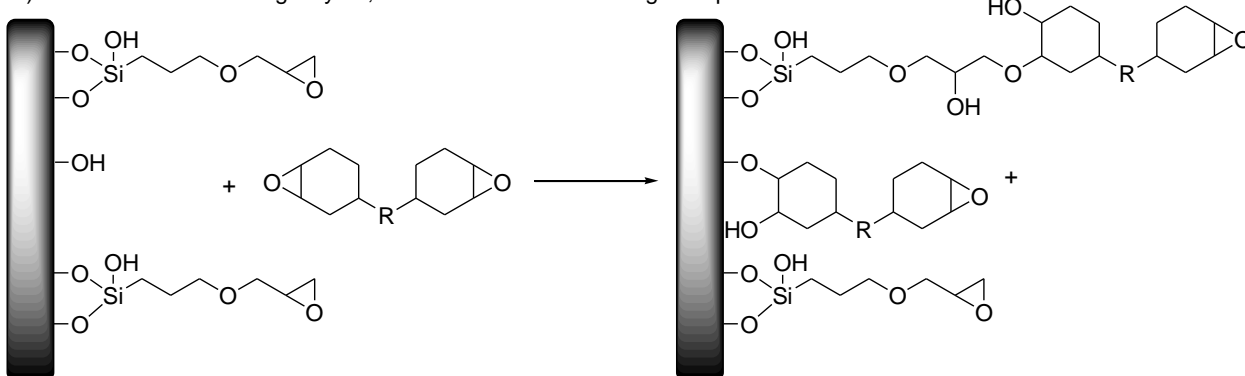


Abbildung 3.43 Mögliche Szenarien der Reaktionsführung und deren Einfluss auf die molekulare Oberflächenstrukturierung. A) Bisepoxid und Glymo; B) Glymo und Bisepoxid.

Bei der Kombination der Oberflächenfunktionalisierung von Glymo mit einem tertiären Aminopropylsilan (Abbildung 3.44) wird das Ziel verfolgt, Epoxide aufzubringen und gleichzeitig diese vor Säurespuren zu schützen.

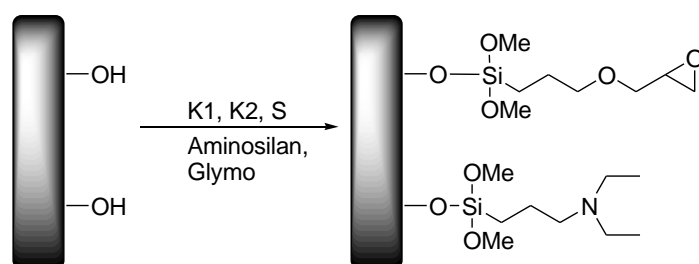


Abbildung 3.44 Sekundärfunktionalisierung mit Glymo und einem tertiären Aminosilan.

3.4.1 Sekundärfunktionalisierung von Sr-Glas

Nach den Versuchen der Primärfunktionalisierung und den theoretischen Vorüberlegungen wird im folgenden Kapitel die Sekundärfunktionalisierung von Sr-Glas mit PDMS + Glymo, HMDS + Glymo, Bisepoxid + Glymo und *N,N*-AS + Glymo betrachtet.

Zunächst wurde das System PDMS + Glymo unter Anwendung der K1-Methode und das System HMDS + Glymo unter Anwendung der K1-, K2- und S-Methode getestet. Vorteil der K1-Methode ist die Möglichkeit der Reaktionsverfolgung der einzelnen Reaktionsschritte während bei der K2- und der S-Methode lediglich das Bild nach der Gesamtreaktion ermittelt wird. Aus Tabelle 3.23 können die Ergebnisse der Sekundärfunktionalisierung Glymo + PDMS und Glymo + HMDS abgelesen werden. Die PDMS-Funktionalisierung wurde mit $\text{NH}_4^+\text{NH}_2\text{COO}^-$ als Base durchgeführt, so dass keine aktiven Spezies der Base zurückbleiben und eine Polymerisation des späteren Kompositmaterials gewährleistet ist.

Tabelle 3.23 Kohlenstoffwerte der sekundärfunktionalisierten Sr-Gläser mit PDMS + Glymo (links) bzw. HMDS + Glymo (rechts) in Abhängigkeit der angewandten Funktionalisierungsmethode.

Glymo + PDMS			
Probe	Methode	Reihenfolge	C [%]
PS-07-39	K1	1) PDMS	1) 0.87
		2) Glymo	2) 0.94

Glymo + HMDS			
Probe	Methode	Reihenfolge	C [%]
PS-08-05	K1	1) HMDS	1) 0.56
		2) Glymo	2) 0.81
PS-08-07	K1	1) Glymo	1) 1.05
		2) HMDS	2) 1.18
PS-08-09	K2	1) Glymo 2) HMDS	0.99
PS-08-08	S	Glymo + HMDS	0.76

Nach der K1-Methode sowohl für die Glymo-PDMS wie auch Glymo-HMDS Gläser ist ein Anstieg des Kohlenstoffwertes nach dem zweiten Reaktionsschritt zu verzeichnen. Dies lässt einen ersten Rückschluss auf eine erfolgte Sekundärfunktionalisierung zu. Für die Sekundärfunktionalisierung mit Glymo + HMDS wird der höchste Kohlenstoffwert durch die K1-Methode in der Reihenfolge Glymo und anschließend HMDS erzielt. Die Gründe dafür sind zum einen der höhere Kohlenstoffwert der primären Glymo-Funktionalisierung und zum anderen stehen einer sekundären Glymo-Funktionalisierung weniger Oberflächenplätze zur Verfügung. Das Nebenprodukt NH_3 der HMDS-Funktionalisierung wird elementaranalytisch durch den fehlenden Stickstoffwert nicht nachgewiesen.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Sekundärfunktionalisierung von Glymo + Bisepoxid (Uvacure und Silbione) vorgestellt. Auch bei dieser Kombination der Funktionalisierungs-

reagenzien wurden die Methoden K1, K2 und S angewandt. In Tabelle 3.24 sind die elementaranalytischen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 3.24 Sekundärfunktionalisierte Sr-Glas-Proben mit Glymo und einem Bisepoxid nach verschiedenen Methoden.

Probe	Methode	Komponenten	C [%]
PS-08-17	K1	1) Glymo 2) Uvacure	1) 0.97 2) 1.13
PS-08-19		1) Uvacure 2) Glymo	1) 1.87 2) 1.76
PS-08-37		1) Glymo 2) Silbione	1) 0.95 2) 1.28
PS-08-21	K2	1) Glymo 2) Uvacure	0.96
PS-08-20	S	Glymo + Uvacure	1.71

Für die Sekundärfunktionalisierung nach der K1-Methode in der Reihenfolge Glymo und anschließend Uvacure nimmt der Kohlenstoffwert der Probe nach dem zweiten Reaktionsschritt zu. Dahingegen nimmt der Kohlenstoffwert bei einer Primärfunktionalisierung mit Uvacure und anschließender Umsetzung mit Glymo ab. Die Ursache dafür liegt in der Aufarbeitung des Feststoffes. Für die Glymo-Funktionalisierung ist eine Reinigung durch mehrfaches Waschen mit dem Lösungsmittel Toluol ausreichend, während sich nach der Umsetzung mit einem Bisepoxid eine Extraktion mit Toluol anschließt. Bei der Sekundärfunktionalisierung mit der Umsetzung des Bisepoxids im ersten Reaktionsschritt wird der Feststoff anschließend mehrfach mit Toluol gewaschen, jedoch die Extraktion der Probe erst nach der Umsetzung mit Glymo durchgeführt. Somit ist es möglich, dass während der Umsetzung mit Glymo und auch im Extraktionsschritt ein Teil des Bisepoxids von der Oberfläche gelöst wird und daraus die Abnahme des Kohlenstoffwertes resultiert. Daher ist es nicht möglich mittels quantitativer Elementaranalyse zu erkennen, ob eine Umsetzung mit Glymo im zweiten Reaktionsschritt erfolgte. Jedoch werden mit der K1-Methode in dieser Reihenfolge und der S-Methode die höchsten Kohlenstoffwerte erhalten.

Im Vergleich zur Sekundärfunktionalisierung mit Glymo + Bisepoxid werden beim Einsatz von Glymo + *N,N*-AS geringere Kohlenstoffwerte erzielt (siehe Tabelle 3.25). Auch zeigt sich eine Abhängigkeit des Kohlenstoffwertes von der eingesetzten Menge an Amin und der angewandten Funktionalisierungsmethode. Die Menge an Amin wurde prozentual zur eingesetzten Menge an Glymo im Bereich von 0.5 % bis 10 % gewählt.

Tabelle 3.25 Sekundärfunktionalisierungen von Sr-Glas mit Glymo und *N,N*-AS bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und eingesetzten Aminmengen.

Probe	Methode	Komponenten	C [%]	Probe	Komponenten	C [%]
PS-08-55	K1	1) Glymo 2) 0.5 % <i>N,N</i> -AS	1) 0.77 2) 0.76			
PS-08-58		1) Glymo 2) 1 % <i>N,N</i> -AS	1) 0.77 2) 0.83			
PS-08-54		1) Glymo 2) 2 % <i>N,N</i> -AS	1) 0.82 2) 0.82	PS-08-70	1) 2 % <i>N,N</i> -AS 2) Glymo	1) 0.52 2) 0.83
PS-08-60		1) Glymo 2) 3 % <i>N,N</i> -AS	1) 0.82 2) 0.97			
PS-08-40		1) Glymo 2) 10 % <i>N,N</i> -AS	1) 0.95 2) 1.10			
PS-09-26	K2	1) Glymo 2) 2 % <i>N,N</i> -AS	0.58	PS-09-23	1) 2 % <i>N,N</i> -AS 2) Glymo	0.64
PS-08-86	S	Glymo + 0.5 % <i>N,N</i> -AS	0.86			

Lediglich durch die Umsetzung mit 10 % *N,N*-AS im zweiten Reaktionsschritt und der Sekundärfunktionalisierung mit Glymo ist eine Zunahme des Kohlenstoffwertes zu erkennen. Alle weiteren Proben der K1-Methode weisen nach Primär- und Sekundärfunktionalisierung einen konstanten Kohlenstoffwert auf. Dies kann auf die geringe Menge an eingesetztem Amin zurückgeführt werden. Daher ist es auch nicht möglich, Stickstoff elementaranalytisch nachzuweisen. Die kleinsten Kohlenstoffwerte in dieser Reihe werden durch die K2-Methode erzielt. Mit der simultanen Methode werden Kohlenstoffwerte in der Größenordnung der K1-Methode erzielt.

3.4.2 Analytik von sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern

Wie auch bei der Primärfunktionalisierung dienen die elementaranalytischen Ergebnisse dazu, erste Hinweise auf eine erfolgte Funktionalisierung zu erhalten. Jedoch kann dadurch keine Aussage bezüglich Struktur und kovalenter Anbindung der Funktionalisierung an die Oberfläche erfolgen. Somit werden auch die sekundärfunktionalisierten Proben mittels Festkörper-NMR- und XP-Spektroskopie analysiert.

3.4.2.1 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen an sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern

Erste Rückschlüsse auf eine kovalente Anbindung der Funktionalisierung an die Oberfläche und das Vorliegen verschiedener Funktionalisierungskomponenten können aus den $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -

CP-MAS-NMR-Spektren der mit Glymo + PDMS und Glymo + HMDS sekundärfunktionalisierten Sr-Gläser in Abbildung 3.45 entnommen werden.

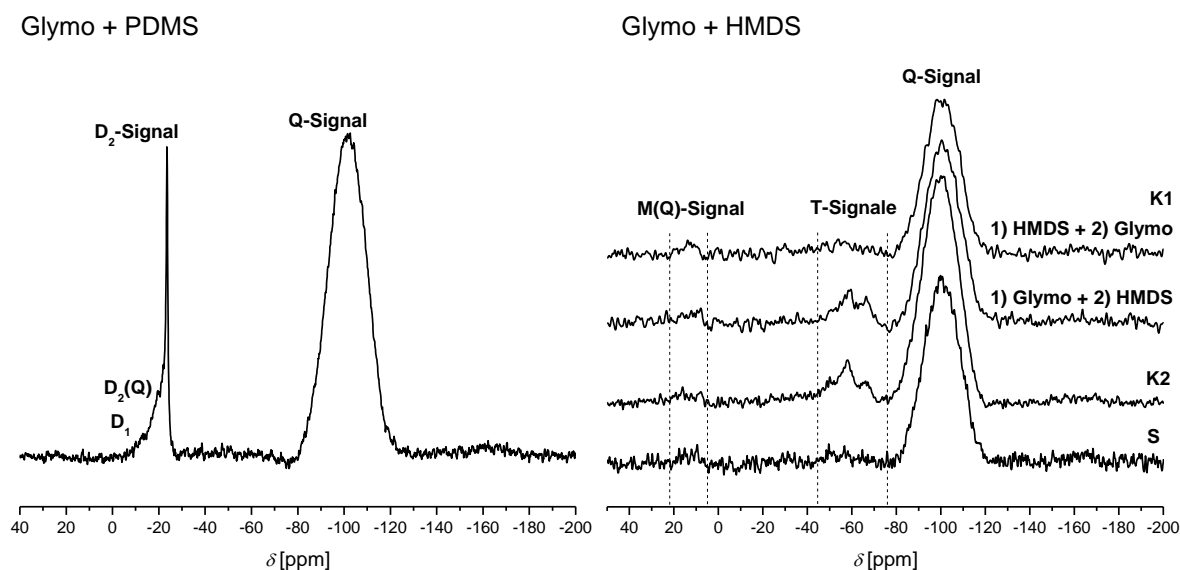


Abbildung 3.45 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der sekundärfunktionalisierten Sr-Gläser Glymo + PDMS nach der K1-Methode (links) und Glymo + HMDS nach der K1-, K2- und S-Methode (rechts).

Eine kovalente Anbindung der Funktionalisierungskomponenten an das Sr-Glas ist sowohl für die mit Glymo + PDMS als auch für die mit Glymo + HMDS funktionalisierte Proben zu erkennen. Neben den Q-Signalen der Matrix des Glases bei ca. -100 ppm stammen die weiteren Signale von den Funktionalisierungskomponenten. Jedoch treten im $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum der mit Glymo + PDMS funktionalisierten Proben lediglich D-Signale auf, die auf die PDMS-Funktionalisierung zurückzuführen sind. T-Signale im Bereich von ca. -70 ppm bis -50 ppm, die auf die Funktionalisierung mit Glymo zurückzuführen wären, können nicht detektiert werden. Dies deutet darauf hin, dass keine Glymo-Funktionalisierung erfolgte. Dahingegen werden T-Signale der Glymo-Funktionalisierung nach Umsetzung von Sr-Glas mit Glymo + HMDS in den $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren detektiert. Weiterhin wird die Trimethylsilylgruppe der HMDS-Funktionalisierung als M(Q)-Signal bei ca. 15 ppm bis 9 ppm detektiert. Somit können Glymo und HMDS gleichzeitig am Sr-Glas nachgewiesen werden. Ein Nachweis des gleichzeitigen Vorliegens von Glymo und Bisepoxiden ist mittels $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie nicht möglich, da die Bisepoxide keine Silicium-Atome beinhalten, welche Aufschluss über eine kovalente Anbindung liefern könnten. Auch bei den mit Glymo + *N,N*-AS sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern führt diese Methode nicht zu dem gewünschten Ergebnis, da beide Funktionalisierungen über Silangruppen an die Oberfläche binden. Diese würde mittels T-Signale detektiert werden und somit ist keine Unterscheidung der beiden Funktionalisierungen möglich.

3.4.2.2 XPS- und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen an sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern

In dem $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 3.46) des sekundärfunktionalisierten Sr-Glases mit Glymo + HMDS bestätigt sich ebenfalls das Vorliegen beider Funktionalisierungskomponenten. Der Glymo-Funktionalisierung können die Signale 1 bis 7 zugeordnet werden. Dabei wird die Epoxidgruppe der Glymo-Funktionalisierung als Signal 3 bei 50 ppm und Signal 5 bei 42 ppm und die Trimethylsilylgruppe der HMDS-Funktionalisierung als Signal 8 bei ca. 0 ppm detektiert.

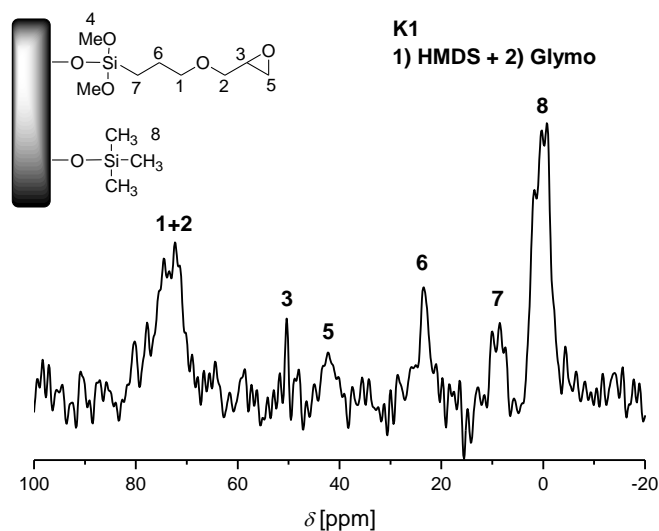


Abbildung 3.46 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum eines nach der K1-Methode funktionalisierten Sr-Glases mit Glymo und anschließend HMDS.

Das Vorliegen von Epoxiden wird auch bei den XPS-Untersuchungen der mit Glymo und HMDS sekundärfunktionalisierten Sr-Gläser durch den Komponentenpeak D bei ca. 287.5 eV bestätigt (siehe Anhang Abbildung 6.20 bis 6.22). Jedoch sind auch die Komponentenpeaks B bei ca. 285.0 eV und C bei ca. 286.5 ppm zu erkennen. Peak B stammt von C-N-Bindungen und Peak C von C-O-Bindungen wie z. B. Ether-, Alkohol- oder Estergruppen. Auch in dem C-1s-Signal der XPS-Spektren, der simultan mit Glymo und HMDS funktionalisierten Sr-Glasprobe, ist dies zu erkennen (siehe Abbildung 3.47). Außerdem wird das Vorliegen von Aminen im N-1s-Spektrum durch den Komponentenpeak A für nicht protonierte Amine und B für protonierte Amine bestätigt.

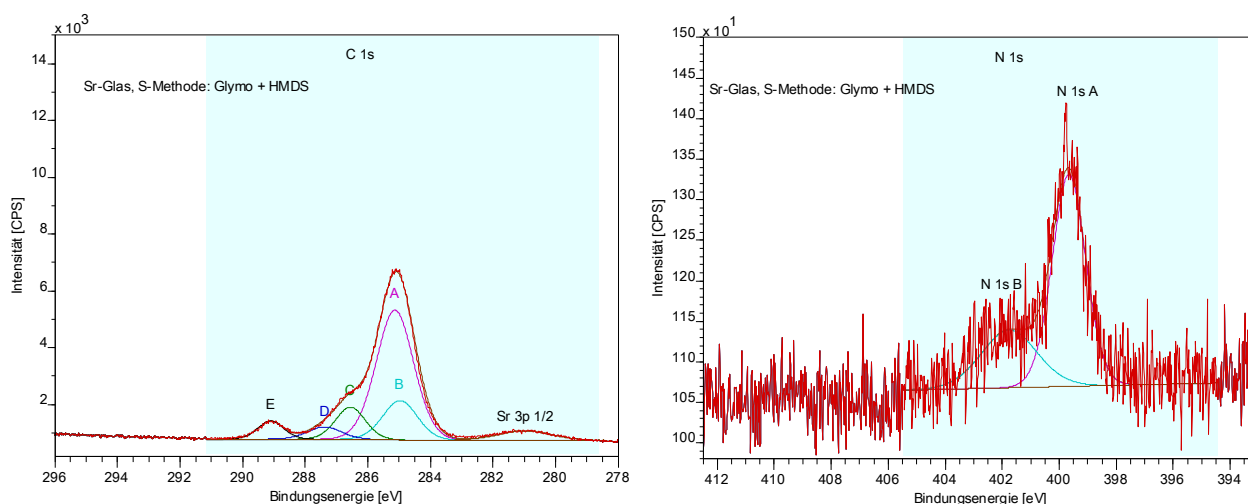


Abbildung 3.47 C-1s- und N-1s-Spektren der XPS-Untersuchungen von simultan sekundärfunktionalisiertem Sr-Glas mit Glymo und HMDS.

Die Ursache für das Entstehen von Amingruppen kann, wie in Abbildung 3.48 dargestellt, die Öffnung von Epoxiden durch das Nebenprodukt NH_3 aus der Umsetzung von HMDS mit der Oberfläche sein. Dabei entstehen auch Alkoholgruppen, die ebenfalls im C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen als Komponentenpeak C nachgewiesen werden.

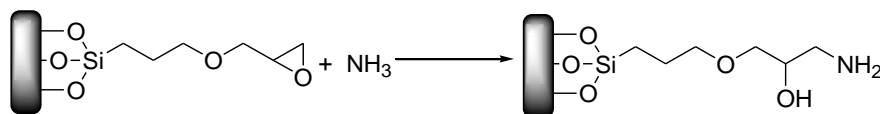


Abbildung 3.48 Basische Ringöffnung einer Epoxidgruppe durch Ammoniak.

Für das mit Glymo + HMDS sekundärfunktionalisierte Sr-Glas nach der K1-, K2- und auch S-Methode werden eindeutig beide Funktionalisierungen an der Oberfläche nachgewiesen. Dies trifft jedoch nicht für alle angewandten Methoden bei der Sekundärfunktionalisierung mit Glymo und einem Bisepoxid zu. In Abbildung 3.49 sind $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der Sr-Gläser umgesetzt nach der K1-Methode in den Reihenfolgen Glymo und anschließend Uvacure wie auch umgekehrt und der S-Methode dargestellt. Bei der Anwendung der K1-Methode mit Glymo als erstes Funktionalisierungsreagenz können die Signale G5 der Epoxidgruppe bei ca. 42 ppm und G7 der zum Silicium benachbarten CH_2 -Gruppe bei ca. 10 ppm eindeutig der Glymo-Funktionalisierung zugeordnet werden. Für die Uvacure-Funktionalisierung sind eindeutig die Signale U4 bei ca. 31 ppm und U1 bei ca. 178 ppm (Carbonylgruppe) detektierbar. Im Gegensatz dazu ist für die K1-Methode mit Uvacure als erstes Funktionalisierungsreagenz und der S-Methode keine eindeutige Zuordnung von Signalen der Glymo-Funktionalisierung möglich. Durch das Fehlen des Signals G7 des Glymos kann auf eine geringe oder nicht erfolgte Umsetzung mit Glymo geschlossen werden.

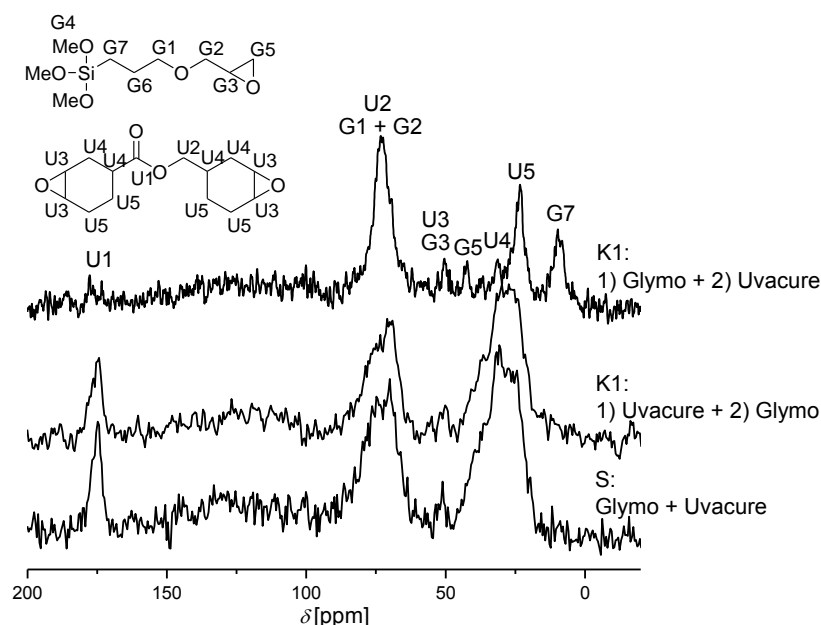


Abbildung 3.49 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von sekundärfunktionalisiertem Sr-Glas mit Glymo und dem Bisepoxid Uvacure nach der K1-Methode in unterschiedlichen Reihenfolgen und nach der S-Methode.

In allen $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der Sr-Gläser, umgesetzt mit Glymo und dem Bisepoxid Uvacure, sind Signale der Epoxidgruppe im Bereich von ca. 55 ppm bis 42 ppm zu erkennen, jedoch können diese von beiden Epoxidkomponenten stammen. Somit zeigt sich bei der Sekundärfunktionalisierung mit Glymo und einem Bisepoxid eine Abhängigkeit von der Reihenfolge der eingesetzten Komponenten und der angewandten Methode.

Für die Charakterisierung der Glymo und *N,N*-AS sekundärfunktionalisierten Sr-Gläser kann die XP-Spektroskopie herangezogen werden. Aufgrund der geringen Menge Amin kann dies mit Hilfe der $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. In Abbildung 3.50 sind das C-1s- und das N-1s-Spektrum eines nach der K1-Methode funktionalisierten Sr-Glases dargestellt.

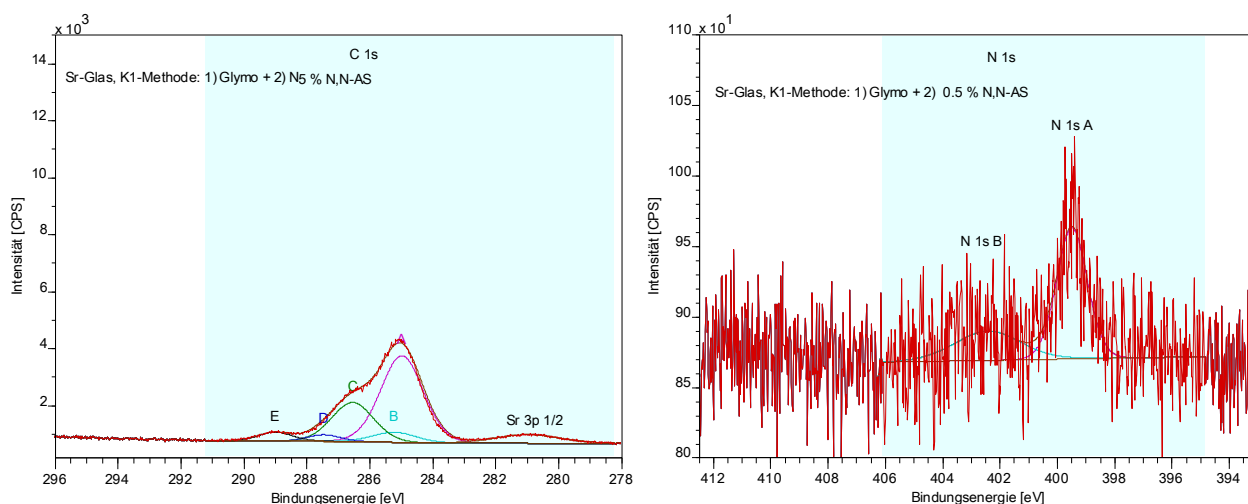


Abbildung 3.50 C-1s- und N-1s-Spektren der XPS-Untersuchungen von sekundärfunktionalisiertem Sr-Glas nach der K1-Methode mit Glymo und anschließend 0,5 % *N,N*-AS.

Der C-1s-Peak kann sowohl in Epoxid- als auch in Amin-Komponentenpeaks zerlegt werden, wodurch das Vorliegen beider Funktionalisierungen bestätigt wird. Zusätzlich werden im N-1s-Spektrum nicht protonierte (Komponentenpeak A) und protonierte Amine (Komponentenpeak B) detektiert. Ähnliche Ergebnisse werden beim Einsatz einer höheren Menge Amin erhalten (siehe Anhang Abbildung 6.23).

3.4.2.3 Anwendung des Preussmann-Tests an sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern

Die vorangegangenen Untersuchungen bestätigten das Vorliegen von Epoxidfunktionen an sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern. Wie bereits bei der Primärfunktionalisierung gezeigt werden konnte, erwies sich der Preussmann-Test als schnelle und einfache Möglichkeit zum Nachweis von Epoxidfunktionen an Oberflächen. Dieser Test wird auch auf die sekundärfunktionalisierten Sr-Gläser übertragen. Wie zu erwarten, zeigte sich bei Voruntersuchungen keine Farbreaktion bei der Umsetzung von NBP mit den Funktionalisierungskomponenten PDMS, HMDS oder *N,N*-AS. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die genannten Reagenzien keine elektrophilen Funktionen aufweisen und somit keine Reaktion hervorgerufen wird. Jedoch zeigte sich eine Farbreaktion bei den Epoxid-Reagenzien und auch den Epoxid-funktionalisierten Oberflächen.

Die Ergebnisse des Preussmann-Tests für die sekundärfunktionalisierten Sr-Gläser sind in Tabelle 3.26 zusammengefasst. Für das PDMS-Glymo-funktionalisierte Sr-Glas werden keine Epoxide nachgewiesen. Dies untermauert das Ergebnis der $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchung dieser Probe, die ebenfalls keine kovalente Anbindung der Glymo-Funktionalisierung erbringen konnte. Dahingegen können mit dem Preussmann-Test für alle

Glymo-HMDS- und Glymo-Amin-funktionalisierten Sr-Gläser, unabhängig der Reihenfolge und Methode, Epoxide nachgewiesen werden. Dies trifft auch für die Glymo-Uvacure-funktionalisierten Sr-Gläser zu. Die Verfärbung stammt dabei von den Epoxidgruppen beider Funktionalisierungskomponenten. Im Gegensatz dazu kann beim Einsatz von Glymo und HMDS oder *N,N*-AS die Verfärbung eindeutig auf die Epoxidgruppen des Glymos zurückgeführt werden. Wie bereits erwähnt, ist es möglich bei der K1-Methode auch die Zwischenprodukte zu untersuchen. Dabei zeigt sich keine Verfärbung der Oberfläche, wenn die Funktionalisierung erst mit PDMS, HMDS oder *N,N*-AS erfolgte. Eine quantitative Aussage zur Epoxidkonzentration ist jedoch mit dieser Methode nicht möglich.

Tabelle 3.26 Ergebnisse des Preussmann-Tests von sekundärfunktionalisiertem Sr-Glas.

Probe	Methode	Reihenfolge	PT
Glymo + PDMS			
PS-07-39	K1	1) PDMS 2) Glymo	1) - 2) +
Glymo + <i>N,N</i>-AS			
PS-08-55	K1	1) Glymo 2) 0.5 % <i>N,N</i> -AS	1) + 2) +
PS-08-58		1) Glymo 2) 1 % <i>N,N</i> -AS	1) + 2) +
PS-08-54		1) Glymo 2) 2 % <i>N,N</i> -AS	1) + 2) +
PS-08-60		1) Glymo 2) 3 % <i>N,N</i> -AS	1) + 2) +
PS-08-40		1) Glymo 2) 10 % <i>N,N</i> -AS	1) + 2) +
PS-08-70		1) 2 % <i>N,N</i> -AS 2) Glymo	1) - 2) +
PS-09-26	K2	1) Glymo 2) 2 % <i>N,N</i> -AS	+
PS-08-23		1) 2 % <i>N,N</i> -AS 2) Glymo	+
PS-08-86	S	Glymo + 0.5 % <i>N,N</i> -AS	+

Probe	Methode	Reihenfolge	PT
Glymo + HMDS			
PS-08-05	K1	1) HMDS 2) Glymo	1) - 2) +
PS-08-07		1) Glymo 2) HMDS	1) + 2) +
PS-08-09	K2	1) Glymo 2) HMDS	+
PS-08-08	S	Glymo + HMDS	+
Glymo + Bisepoxid			
PS-08-17	K1	1) Glymo 2) Uvacure	1) + 2) +
PS-08-19		1) Uvacure 2) Glymo	1) + 2) +
PS-08-37		1) Glymo 2) Silbione	1) + 2) +
PS-08-21	K2	1) Glymo 2) Uvacure	+
PS-08-20	S	Glymo + Uvacure	+

3.4.2.4 Solvatochromieuntersuchungen an sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern

Wie in den vorangegangenen Anwendungen der Solvatochromieuntersuchungen an primärfunktionalisierten Gläsern gezeigt werden konnte, dient diese Methode dazu, geringste Veränderungen der Oberfläche durch Adsorption des Sondenmoleküls $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$ und anschließender UV/Vis-Untersuchung der Oberflächen zu detektieren. Nützlich erweist sich

dies bei sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern nach der K1-Methode. Hierfür können auch die Zwischenprodukte untersucht werden, um Unterschiede zu den Ausgangs- und Endprodukten festzustellen. In Tabelle 3.27 sind die α -Werte für das PDMS-Glymo-funktionalisierte Sr-Glas und die Glymo-HMDS-funktionalisierten Sr-Gläser zusammengefasst. Bei den bisherigen Untersuchungen des PDMS-Glymo-funktionalisierten Sr-Glases konnte die Glymo-Funktionalisierung nicht nachgewiesen werden. Jedoch ist anhand der Solvatochromieuntersuchungen eine signifikante Zunahme des α -Wertes nach der Umsetzung mit Glymo zu verzeichnen, was auf eine erfolgte Funktionalisierung deutet.

Für die nach Methode K1 Glymo-HMDS-funktionalisierten Sr-Gläser ist ebenfalls nach jedem Schritt eine Änderung des α -Wertes zu beobachten. Erfolgt die Umsetzung mit Glymo im zweiten Reaktionsschritt, ist eine Zunahme des α -Wertes zu verzeichnen. Eine Umsetzung mit HMDS an Glymo-funktionalisiertem Sr-Glas bewirkt einen geringeren α -Wert des Produktes als bei einer sekundären Glymo-Funktionalisierung. Damit wird erneut verdeutlicht, dass die Reihenfolge der Funktionalisierung einen Einfluss auf die Eigenschaften des Feststoffes hat. Wie an den α -Werten der nach der K2- und S-Methode Glymo-HMDS-funktionalisierten Sr-Gläsern zu erkennen ist, wirkt sich auch die Funktionalisierungsmethode auf die Eigenschaften aus.

Tabelle 3.27 Zusammenfassungen der α -Werte, ermittelt aus den Solvatochromieuntersuchungen für die Glymo-PDMS- und die Glymo-HMDS-funktionalisierten Sr-Gläser.

Glymo + PDMS			
Probe	Methode	Reihenfolge	α -Wert
Sr-Glas			1.33
PS-07-39	K1	1) PDMS 2) Glymo	1) 1.02 2) 1.40

Glymo + HMDS			
Probe	Methode	Reihenfolge	α -Wert
Sr-Glas			1.33
PS-08-05	K1	1) HMDS 2) Glymo	1) 1.04 2) 1.50
PS-08-07		1) Glymo 2) HMDS	1) n.a. 2) 1.35
PS-08-09	K2	1) Glymo 2) HMDS	1.28
PS-08-08	S	Glymo + HMDS	1.50

Bei den Glymo-Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläsern können ebenfalls nach den einzelnen Umsetzungsschritten der K1-Methode Veränderungen in den α -Werten festgestellt werden (Tabelle 3.28). Jedoch ist bei einer Umsetzung mit Glymo im zweiten Reaktionsschritt keine Veränderung des α -Wertes zu erkennen. Dies kann eventuell darauf zurückgeführt werden, dass keine Reaktion mit Glymo erfolgte, da nicht genügend freie Oberflächenplätze nach

einer Umsetzung mit den Bisepoxiden zur Verfügung stehen. Dies untermauert die Ergebnisse der $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen nach der K1-Methode in der Reihenfolge Bisepoxid Glymo. Ähnliche α -Werte werden auch bei der Anwendung der K2- und S-Methode ermittelt.

Tabelle 3.28 Zusammenfassungen der α -Werte, bestimmt aus den Solvatochromieuntersuchungen für die Glymo-Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläser.

Probe	Methode	Komponenten	α -Wert
Sr-Glas			1.33
PS-08-17	K1	1) Glymo 2) Uvacure	1) n.a. 2) 1.68
PS-08-19		1) Uvacure 2) Glymo	1) 1.73 2) 1.73
PS-08-37		1) Glymo 2) Silbione	1) n.a. 2) 2.11
PS-08-21	K2	1) Glymo 2) Uvacure	1.78
PS-08-20	S	Glymo + Uvacure	1.76

Eine Abnahme des α -Wertes ist bei den sekundärfunktionalisierten Glymo-Amin-Proben nach der Umsetzung mit dem *N,N*-AS im zweiten Reaktionsschritt (Tabelle 3.29) im Vergleich zum Ausgangsmaterial Sr-Glas ($\alpha = 1.33$) zu verzeichnen. Jedoch ist eine Zunahme des α -Wertes bei einer Sekundärfunktionalisierung mit Glymo zu erkennen. Dies deutet auf eine Abhängigkeit des α -Wertes von der Sekundärfunktionalisierung hin.

Tabelle 3.29 Zusammenfassungen der α -Werte, ermittelt aus den Solvatochromieuntersuchungen für die Glymo-Amin-funktionalisierten Sr-Gläser.

Probe	Methode	Komponenten	α -Wert	Probe	Komponenten	α -Wert
Sr-Glas			1.33			
PS-08-55	K1	1) Glymo 2) 0.5 % <i>N,N</i> -AS	1) n.a. 2) 0.78			
PS-08-58		1) Glymo 2) 1 % <i>N,N</i> -AS	1) n. a. 2) 0.72			
PS-08-54		1) Glymo 2) 2 % <i>N,N</i> -AS	1) n.a. 2) 0.59	PS-08-70	1) 2 % <i>N,N</i> -AS 2) Glymo	1) 1.02 2) 1.81
PS-08-60		1) Glymo 2) 3 % <i>N,N</i> -AS	1) n. a. 2) 0.66			
PS-08-40		1) Glymo 2) 10 % <i>N,N</i> -AS	1) n.a. 2) n.a.			
PS-09-26	K2	1) Glymo 2) 2 % <i>N,N</i> -AS	0.94	PS-08-23	1) 2 % <i>N,N</i> -AS 2) Glymo	1.07
PS-08-86	S	Glymo + 0.5 % <i>N,N</i> -AS	1.23			

Als Gemeinsamkeit weisen die sekundärfunktionalisierten Feststoffe eine nicht vollständig entfärbte überstehende Lösung auf. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial Sr-Glas wird nur eine verminderte Absorption von Farbstoffmolekülen beobachtet, wodurch die UV/Vis-Absorptionsspektren eine geringe Intensität aufweisen und die Auswertung erschwert wird. Jedoch ist dies auch ein Hinweis auf eine Abnahme der freien Oberflächenzentren, bedingt durch eine erfolgreiche Funktionalisierung.

3.4.2.5 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien aus sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern

Ein weiterer Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit sind die mechanischen Eigenschaften der sekundärfunktionalisierten Sr-Gläser in Kompositmaterialien. Dazu werden die behandelten Sr-Gläser mit einer polymerisierbaren organischen Matrix (siehe 2.3) zu einer Paste verarbeitet, die anschließend ausgehärtet wird, wodurch die Kompositmaterialien entstehen. Aus Tabelle 3.30 kann abgelesen werden, dass die Biegefestigkeit und der Biegemodul des Glymo-PDMS-funktionalisierten Sr-Glases lediglich in der Größenordnung von PDMS-funktionalisiertem Sr-Glas (BF: 50 ± 10 MPa, BM: 6.9 ± 0.4 GPa) und nicht von Glymo-funktionalisiertem Sr-Glas (BF: 121 ± 15 MPa, BM: 9.4 ± 0.6 GPa) liegen. Dies bestätigt die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen, dass lediglich eine geringe Umsetzung bei der Sekundärfunktionalisierung mit Glymo erfolgte und dadurch nur eine geringe oder keine kovalente Anbindung zwischen Funktionalisierung und organischer Matrix besteht. Da die PDMS-Funktionalisierung offensichtlich dominiert, ist eine Kombination von Glymo und PDMS nur bedingt geeignet, um die Eigenschaften beider Funktionalisierungskomponenten zu vereinen.

Tabelle 3.30 Werkstoffkennwerte der Kompositmaterialien eines PDMS-Glymo-funktionalisierten Sr-Glases.

Probe	Komponenten	BF [MPa]	BM [GPa]
PS-07-39	1) PDMS 2) Glymo	53 ± 9	7.0 ± 0.7

Anhand der Charakterisierung mittels Festkörper-NMR- und XP-Spektroskopie der Glymo-HMDS-funktionalisierten Sr-Gläser konnten Glymo wie auch HMDS eindeutig nachgewiesen werden. In Tabelle 3.31 sind Biegemodul und Biegefestigkeit der mechanischen Untersuchungen der Glymo-HMDS-funktionalisierten Sr-Gläser zusammengefasst. Im Vergleich zu Primärfunktionalisierung mit HMDS (BF: 47 ± 6 MPa, BM: 8.8 ± 0.6 GPa) wird für die konsekutive Funktionalisierung ein Anstieg von Biegefestigkeit und -modul erzielt.

Jedoch werden nicht die Werte der Glymo-Funktionalisierung erreicht. Die simultane Funktionalisierung führt dahingegen zu keinem Anstieg von Biegefestigkeit und -modul im Vergleich zur HMDS-Primärfunktionalisierung.

Tabelle 3.31 Werkstoffkennwerte der Kompositmaterialien Glymo-HMDS-funktionalisierter Sr-Gläser.

Probe	Methode	Komponenten	BF [MPa]	BM [GPa]
PS-08-05	K1	1) HMDS 2) Glymo	69 ± 14	7.9 ± 0.4
PS-08-07		1) Glymo 2) HMDS	85 ± 10	7.0 ± 0.5
PS-08-09	K2	1) Glymo 2) HMDS	94 ± 9	7.4 ± 0.3
PS-08-08	S	Glymo + HMDS	53 ± 7	7.3 ± 0.3

Bei Betrachtung dieser Werte können zwei mögliche Ursachen identifiziert werden. Zum einen liegt eine geringere Konzentration an Epoxidgruppen vor, wenn eine Primärfunktionalisierung mit HMDS erfolgt oder die simultane Methode angewandt wird, da ein Teil der Oberflächenplätze bereits mit Trimethylsilylgruppen des HMDS umgesetzt ist. Zum anderen konnte bereits durch die XPS-Untersuchungen nachgewiesen werden, dass C-N-Verbindungen vorliegen, die auf eine Öffnung der Epoxidringe durch das entstehende NH_3 bei der Oberflächenfunktionalisierung mit HMDS zurückzuführen sind. In Abbildung 3.51 ist die Abhängigkeit der Biegefestigkeit und des Stickstoff-Kohlenstoff-Verhältnisses, bestimmt aus XPS-Untersuchungen, graphisch dargestellt. Hierbei ist deutlich eine Abnahme der Biegefestigkeit mit Zunahme des Verhältnisses von [N]:[C] zu erkennen.

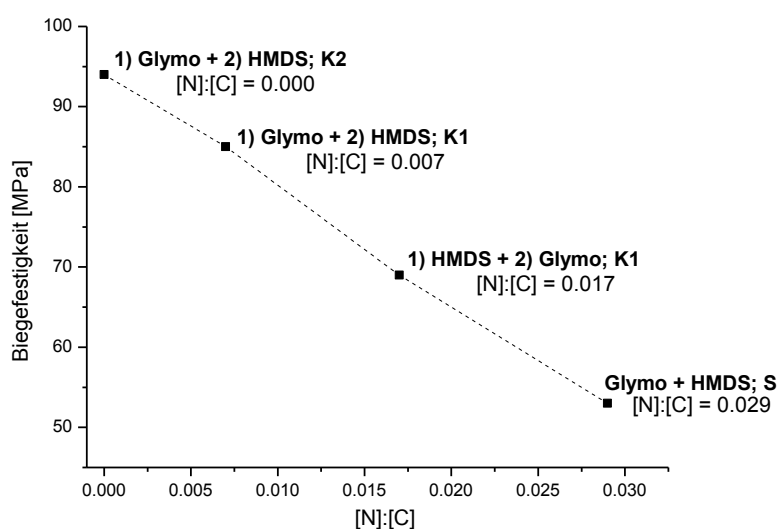


Abbildung 3.51 Biegefestigkeit von Glymo-HMDS-funktionalisierten Sr-Gläsern in Abhängigkeit vom XP-spektroskopisch ermittelten [N]:[C]-Verhältnis.

Die Probe funktionalisiert nach der K2-Methode in der Reihenfolge Glymo + HMDS weist keinen Stickstoff auf. Somit liegt vor allem eine Glymo-Funktionalisierung vor und der entstehende Ammoniak der HMDS-Funktionalisierung konnte von noch in Lösung befindlichem Glymo abgefangen werden. Jedoch weisen die K1-Proben Stickstoff auf. Im Vergleich von Glymo + HMDS bzw. HMDS + Glymo wird im ersten Fall weniger Stickstoff nachgewiesen. Dies hängt damit zusammen, dass die bereits Glymo-funktionalisierte Oberfläche nur eine geringe Sekundärfunktionalisierung mit HMDS ermöglicht und dadurch weniger NH_3 entsteht, welches die Epoxide öffnet. Dahingegen entsteht bei einer Primärfunktionalisierung mit HMDS mehr NH_3 , da eine höhere Anzahl an Oberflächenplätzen umgesetzt wird. Der Ammoniak kann auf der Oberfläche adsorbieren,^[119] desorbiert jedoch während der Funktionalisierung mit Glymo und öffnet dabei Epoxide von bereits gebundenem Glymo. Außerdem stehen in diesem Fall weniger Oberflächenplätze für eine Umsetzung mit Glymo zur Verfügung, somit ist die Anzahl an möglichen Epoxiden auf der Oberfläche wesentlich geringer als bei einer Primärfunktionalisierung mit Glymo. Das höchste $[\text{N}]:[\text{C}]$ -Verhältnis wurde für die simultane Funktionalisierung erhalten. Dies deutet darauf hin, dass beide Funktionalisierungen in Konkurrenz stehen und eine ausreichende Menge an NH_3 entsteht, welche gepfropfte Epoxide oder noch in Lösung befindliche Epoxide öffnet, die anschließend an die Oberfläche gepfropft werden.

Um die Entstehung von Ammoniak bei einer Funktionalisierung zu vermeiden, kann Methoxytrimethylsilan (MTMS) anstelle von HMDS verwendet werden. Dadurch wird die Oberfläche ebenfalls mit Trimethylsilylgruppen funktionalisiert (Abbildung 3.52).

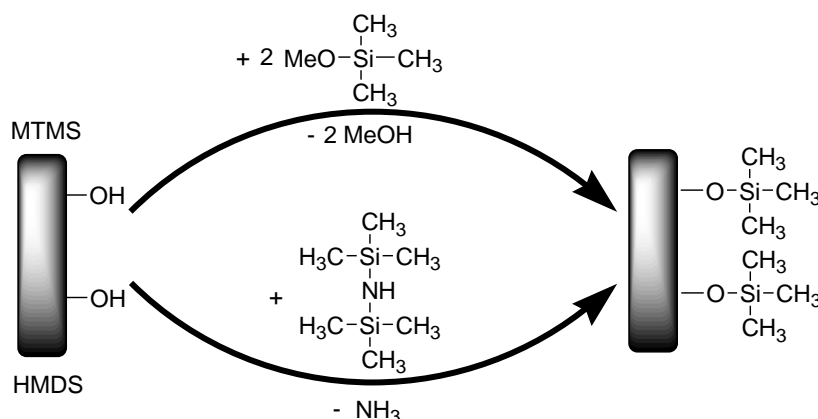


Abbildung 3.52 Oberflächenfunktionalisierung mit Trimethylsilylgruppen unter Verwendung von HMDS oder MTMS.

Zur Untersuchung der Wirksamkeit von MTMS wurde Sr-Glas nach der K1-Methode in der Reihenfolge Glymo und anschließend MTMS funktionalisiert. Bei der Charakterisierung des Glymo-MTMS-funktionalisierten Sr-Glases (Tabelle 3.32) ist eine geringfügige Zunahme des Kohlenstoffgehalts nach dem zweiten Reaktionsschritt zu verzeichnen. Durch die

Sekundärfunktionalisierung mit MTMS werden α -Werte ähnlich der Glymo-HMDS-Funktionalisierung erzielt. Die Werte der Biegefestigkeit und des Biegemoduls liegen in der gleichen Größenordnung der Primärfunktionalisierung mit Glymo, also höher als bei einer Glymo-HMDS-Funktionalisierung.

Tabelle 3.32 Zusammenfassung der Eigenschaften von sekundärfunktionalisiertem Sr-Glas mit Glymo und MTMS bzw. den daraus hergestellten Kompositmaterialien.

Probe	Komponenten	C [%]	α -Wert	PT	BF [MPa]	BM [GPa]
PS-08-36	1) Glymo 2) MTMS	1) 0.95 2) 0.99	1) n.a. 2) 1.30	1) + 2) +	118 ± 6	8.4 ± 0.3

Die Kompositmaterialien der Glymo-Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläser weisen im Vergleich zu den Primärfunktionalisierungen mit einem Bisepoxid (Uvacure – BF: 69 ± 12 MPa, BM: 8.5 ± 0.7 GPa; Silbione – BF: 71 ± 13 MPa, BM: 6.1 ± 0.3 GPa) einen Anstieg der Biegefestigkeiten auf. Dies deutet auf eine zusätzliche Funktionalisierung mit Glymo hin. Die Biegefestigkeiten der hergestellten Kompositmaterialien zeigen für die konsekutiven Methoden eine Abhängigkeit von der Reihenfolge der Funktionalisierungsreagenzien. Erfolgt eine Primärfunktionalisierung der Sr-Gläser mit Glymo und anschließend eine Umsetzung mit einem Bisepoxid, werden höhere Biegefestigkeiten erzielt als bei Primärfunktionalisierung mit einem Bisepoxid (Tabelle 3.33).

Tabelle 3.33 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien mit Glymo-Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläsern.

Probe	Methode	Komponenten	BF [MPa]	BM [GPa]
PS-08-17	K1	1) Glymo 2) Uvacure	124 ± 13	8.6 ± 0.3
PS-08-19		1) Uvacure 2) Glymo	98 ± 19	8.2 ± 0.5
PS-08-37		1) Glymo 2) Silbione	107 ± 10	8.3 ± 0.4
PS-08-21	K1	1) Glymo 2) Uvacure	106 ± 11	7.9 ± 0.7
PS-08-20	S	Glymo Uvacure	114 ± 9	8.7 ± 0.2

Der Einsatz des tertiären Amins *N,N*-AS wirkt sich positiv auf die Erhöhung der Lagerstabilität der Kompositmaterialien aus. In Tabelle 3.34 sind die dazugehörigen Werte der Biegefestigkeit und des Biegemoduls zusammengefasst. Die erzielten mechanischen

Eigenschaften sind ähnlich den Kompositmaterialien eines Glymo-funktionalisierten Sr-Glases. Jedoch zeigt sich eine Abhängigkeit von der eingesetzten Aminkonzentration und der angewandten Funktionalisierungsmethode.

Tabelle 3.34 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien von Glymo-Amin-funktionalisierten Sr-Gläsern.

Probe	Methode	Komponenten	BF [Mpa]	BM [Gpa]
PS-08-55	K1	1) Glymo 2) 0.5 % <i>N,N</i> -AS	104 ± 21	9.2 ± 0.4
PS-08-58		1) Glymo 2) 1 % <i>N,N</i> -AS	106 ± 13	10.0 ± 0.4
PS-08-54		1) Glymo 2) 2 % <i>N,N</i> -AS	111 ± 8	9.3 ± 0.3
PS-08-60		1) Glymo 2) 3 % <i>N,N</i> -AS	69 ± 17	9.6 ± 0.4
PS-08-40		1) Glymo 2) 10 % <i>N,N</i> -AS	keine Polymerisation	
PS-09-26	K2	1) Glymo 2) 2 % <i>N,N</i> -AS	93 ± 18	9.3 ± 0.3
PS-08-86	S	Glymo + 0.5 % <i>N,N</i> -AS	129 ± 21	11.9 ± 0.5
PS-08-70	K1	1) 2 % <i>N,N</i> -AS 2) Glymo	131 ± 13	12.2 ± 0.7
PS-09-23	K2	1) 2 % <i>N,N</i> -AS 2) Glymo	88 ± 16	9.4 ± 0.4

Ab einer Aminkonzentration von mehr als 2 % ist eine Abnahme der Biegefestigkeit zu beobachten. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen der Polymerisationsuntersuchungen, denn mit höherer Aminkonzentration tritt eine verstärkte Inhibierung der Polymerisation ein. Des Weiteren werden für die K1-Methode höhere Werte erhalten als für die K2-Methode.

3.5 Tertiärfunktionalisierung

Nach den vorangegangenen Untersuchungen der Primär- und Sekundärfunktionalisierung, werden in diesem Kapitel Untersuchungen zur Tertiärfunktionalisierung von Sr-Glas vorgestellt. Das Ziel ist es, drei unterschiedliche molekulare Funktionen auf einer Oberfläche zu vereinen, um eine maßgeschneiderte Oberfläche zu generieren, wie in Abbildung 3.53 schematisch dargestellt ist.

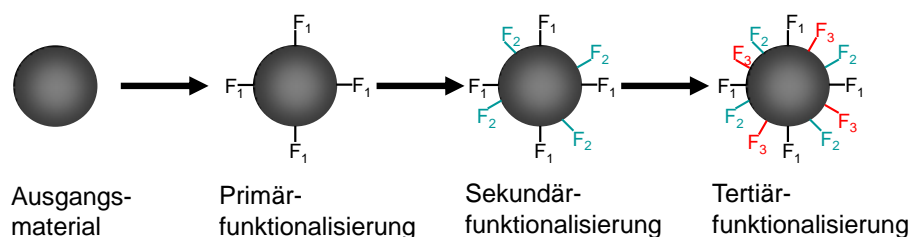


Abbildung 3.53 Idealisiertes Modell der Oberflächenfunktionalisierung vom Ausgangsmaterial bis hin zur Tertiärfunktionalisierung.

Als Funktionalisierungskomponente wird Glymo eingesetzt, um eine kovalente Anbindung von Silanen mit Epoxiden auf der Oberfläche des Sr-Glases zu ermöglichen, ein Bisepoxid, um die Epoxiddichte zu erhöhen und das tertiäre Amin *N,N*-AS als Säurefänger, zur Inhibierung einer zu frühen Polymerisation. Untersuchungsschwerpunkte sind die Reihenfolge der eingesetzten Reagenzien, die Menge an eingesetztem Aminosilan und die angewandte Methode (Abbildung 3.54). Bei der Tertiärfunktionalisierung finden nur die konsekutiven Methoden Anwendung, um die einzelnen Reaktionsschritte besser verfolgen und studieren zu können. Eine simultane Umsetzung würde sehr komplexe Reaktionsbedingungen mit sich bringen und somit eine kontrollierte und gezielte Oberflächenfunktionalisierung bzw. Analytik erschweren.

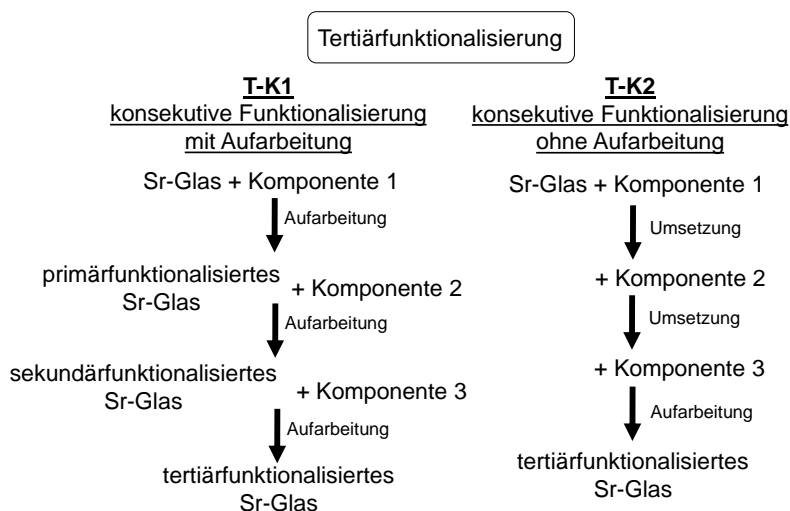


Abbildung 3.54 Verschiedene Reaktionswege für die Tertiärfunktionalisierung von Sr-Glas mit Glymo, einem Bisepoxid und einem tertiären Amin.

3.5.1 Tertiärfunktionalisierung von Sr-Glas

Die Ergebnisse der Sekundärfunktionalisierung dienen u. a. dazu, optimale Bedingungen für die Tertiärfunktionalisierung zu finden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde keine Primärfunktionalisierung mit einem Bisepoxid durchgeführt, da lediglich eine geringe Umsetzung im zweiten Schritt erfolgte. In Tabelle 3.35 sind die Kohlenstoffwerte verschiedener Tertiärfunktionalisierungen zusammengefasst. Für die T-K1-Methode ist nach jedem Reaktionsschritt ein Anstieg bzw. eine Konstanz der Kohlenstoffwerte zu erkennen. Die Konstanz tritt auf, wenn die Funktionalisierung in der Reihenfolge Amin-Glymo-Bisepoxid bzw. Glymo-Amin-Bisepoxid erfolgt. Wird die Bisepoxidfunktionalisierung als zweiter Schritt durchgeführt, so ist im sich anschließenden Reaktionsschritt teilweise eine Abnahme des Kohlenstoffwertes zu erkennen. Dies begründet sich, wie auch bei der Sekundärfunktionalisierung, dadurch, dass die Extraktion des Feststoffes erst nach dem dritten Reaktionsschritt erfolgte. Als Konsequenz sollte die Bisepoxidfunktionalisierung im dritten Reaktionsschritt erfolgen, da dabei eine weitere Zunahme der Kohlenstoffwerte beobachtet wird und kein Ablösen eines Teils der Funktionalisierung auftritt. Stickstoffwerte werden elementaranalytisch nicht ermittelt, da diese Werte unterhalb der Nachweisgrenze der Messmethode liegen. Die Größenordnung der Kohlenstoffwerte liegt im Bereich von 0.64 % bis 1.44 %. Tendenziell werden für die T-K1-Methode höhere Kohlenstoffwerte als für die T-K2-Methode erhalten. Der Grund dafür sind die längeren Reaktionszeiten der einzelnen Reaktionsschritte.

Tabelle 3.35 Tertiärfunktionalisierung nach T-K1- und T-K2-Methode von Sr-Glas und die elementaranalytisch ermittelten Kohlenstoffwerte.

Probe	Methode	Komponenten			C ₁ [%]	C ₂ [%]	C ₃ [%]
		K1	K2	K3			
PS-08-59	T-K1	Glymo	0.5 % N,N-AS	Uvacure	0.77	0.76	0.88
PS-08-61		Glymo	1 % N,N-AS	Uvacure	0.77	0.83	0.84
PS-08-39		Glymo	2 % N,N-AS	Uvacure	0.95	1.03	1.44
PS-08-41		Glymo	10 % N,N-AS	Uvacure	0.95	1.10	1.32
PS-08-57		Glymo	2 % N,N-AS	Silbione	0.82	0.82	0.90
PS-08-43		Glymo	Uvacure	2 % N,N-AS	0.88	1.56	1.23
PS-08-44		Glymo	Uvacure	10 % N,N-AS	0.88	1.56	1.38
PS-08-56		Glymo	Silbione	2 % N,N-AS	0.82	0.91	0.94
PS-08-73		2 % N,N-AS	Glymo	Uvacure	0.52	0.83	0.96
PS-08-74		2 % N,N-AS	Glymo	Silbione	0.52	0.83	0.80
PS-09-19	T-K2	2 % N,N-AS	Glymo	Uvacure	0.62		
PS-09-25		Glymo	2 % N,N-AS	Uvacure	1.00		

3.5.2 Analytik von tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern

Wie bereits bei der Primär- und Sekundärfunktionalisierung werden anhand der quantitativen elementaranalytischen Ergebnisse erste Hinweise über eine erfolgte Funktionalisierung erhalten. Jedoch kann dadurch keine Aussage bezüglich Struktur und kovalenter Anbindung der Funktionalisierung an die Oberfläche erfolgen. Dafür erwies sich bei den primär- und sekundärfunktionalisierten Proben die Festkörper-NMR-Spektroskopie als geeignet. Jedoch konnten nicht alle Funktionalisierungskomponenten damit eindeutig identifiziert werden. Glymo und *N,N*-AS rufen die gleichen T-Signale im $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum hervor und die Bisepoxide sind mit dieser Methode nicht nachweisbar. Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum kann die Glymo- und Bisepoxid-Funktionalisierung nachgewiesen werden, jedoch ist die Amin-Funktionalisierung zu gering, um mit dieser Methode detektiert zu werden. Mit der XP-Spektroskopie wurde bisher gezeigt, dass bereits Spuren von Amin detektiert werden können.

3.5.2.1 XPS-Untersuchungen an tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern

Die Zunahme der Kohlenstoffwerte nach den einzelnen Reaktionsschritten deutet jeweils auf eine erfolgte Reaktion hin. Dies tritt vor allem nach einer Funktionalisierung mit Glymo und den Bisepoxiden auf. Aus den XPS-Untersuchungen können Rückschlüsse auf mögliche funktionelle Gruppen erfolgen. In Abbildung 3.55 sind das C-1s- und das N-1s-Spektrum der XPS-Untersuchung eines nach der K1-Methode tertiärfunktionalisierten Sr-Glases dargestellt. Der C-1s-Peak kann in verschiedene Komponentenpeaks unterteilt werden. Dabei stammt der Komponentenpeak B bei ca. 285.5 eV von C-N-Bindungen, die auf die Funktionalisierung mit dem Amin zurückzuführen sind. Bestätigt wird dies durch die Komponentenpeaks A und B im N-1s-Spektrum. Im C-1s-Spektrum sind die Komponentenpeaks C bei ca. 286.6 eV von C-O-Bindungen zu erkennen. Diese können von Ethern, Alkoholen oder Estern stammen. Zum einen können sie auf die Etherstruktur der Glymo-Funktionalisierung und zum anderen auf geöffnete Epoxide der Glymo- oder auch Uvacure-Funktionalisierung zurückgeführt werden.

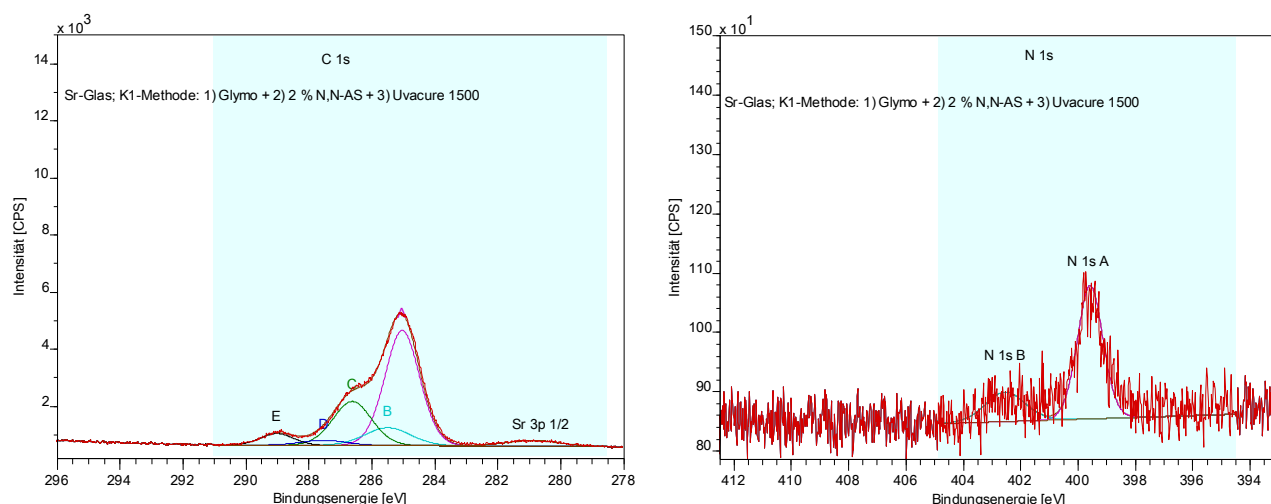


Abbildung 3.55 C-1s- und N-1s-Spektren der XPS-Untersuchungen von tertiär-funktionalisiertem Sr-Glas nach der T-K1-Methode mit Glymo, 2 % *N,N*-AS und Uvacure.

Der Komponentenpeak D bei ca. 287.6 eV kann ebenfalls auf C-O-Bindungen zurückgeführt werden, die jedoch von Epoxiden stammen. Peak E bei ca. 289.1 eV kann auf C=O von Carbonsäuren und Estern, die von der Funktionalisierungskomponente Uvacure oder anorganischen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten des Glases zurückgeführt werden. Zwar kann keine Unterscheidung zwischen den Epoxiden des Glymos und des Bisepoxids erfolgen, jedoch ist das gleichzeitige Vorliegen von Aminen und Epoxiden somit nachweisbar.

3.5.2.2 Anwendung des Preussmann-Tests an tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen werden durch den Preussmann-Tests bestätigt. Die Anwesenheit der Epoxide wird durch eine Verfärbung der Feststoffe aufgrund der Reaktion von 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (NBP) mit den Epoxiden hervorgerufen. Für die tertiärfunktionalisierten Feststoffe der T-K1-Methode kann nach jedem Reaktionsschritt diese Charakterisierungsmethode herangezogen werden. Eine Verfärbung ist nach einer Funktionalisierung mit Glymo zu beobachten und bleibt auch bei weiteren Funktionalisierungen bestehen. Bei den nach der T-K2-Methode funktionalisierten Feststoffen deutet ebenfalls eine Verfärbung der Feststoffe auf das Vorliegen von Epoxiden hin.

3.5.2.3 Solvatochromieuntersuchungen an tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern

Anhand der Solvatochromieuntersuchungen kann eine Veränderung der α -Werte (Tabelle 3.36) aufgrund der Funktionalisierung im Vergleich zum Ausgangsmaterial Sr-Glas ($\alpha = 1.33$) beobachtet werden. Die Feststoffe, funktionalisiert nach der T-K1-Methode, können nach jedem Reaktionsschritt untersucht werden. Wie auch bei der Sekundär-

funktionalisierung weisen die α -Werte der Proben eine Abhängigkeit von der vorangegangenen Funktionalisierung auf. Dabei ist jeweils eine deutliche Absenkung des α -Wertes nach einer Tertiärfunktionalisierung mit dem *N,N*-AS zu verzeichnen. Für einige Proben konnten keine α -Werte nach der Tertiärfunktionalisierung, aufgrund einer zu geringen Farbstoffadsorption, ermittelt werden. Dies zeigt, dass die Oberflächen nach der Funktionalisierung nur noch wenige bzw. keine Zentren für die Farbstoffadsorption aufweist. Für einige Proben konnte erst in Folge einer weiteren Funktionalisierung ein α -Wert bestimmt werden. Der Grund dafür ist die Umsetzung der aciden Zentren der Oberfläche, wodurch eine Farbstoffadsorption nicht mehr möglich ist. Jedoch können durch das Aufbringen einer weiteren Funktionalisierung im folgenden Reaktionsschritt neue Zentren gebildet werden, an denen das Sondenmolekül adsorbieren und somit ein α -Wert ermittelt werden kann.

Tabelle 3.36 Zusammenfassungen der α -Werte, ermittelt aus den Solvatochromieuntersuchungen für die tertiärfunktionalisierten Sr-Gläser.

Probe	Methode	Komponenten			α -Wert		
		K1	K2	K3	α_1	α_2	α_3
PS-08-59	T-K1	Glymo	0.5 % <i>N,N</i> -AS	Uvacure	n.a.	0.78	0.55
PS-08-61		Glymo	1 % <i>N,N</i> -AS	Uvacure	n.a.	0.72	n.a.
PS-08-39		Glymo	2 % <i>N,N</i> -AS	Uvacure	n.a.	0.59	0.84
PS-08-41		Glymo	10 % <i>N,N</i> -AS	Uvacure	n.a.	n.a.	0.69
PS-08-57		Glymo	2 % <i>N,N</i> -AS	Silbione	n.a.	0.59	0.59
PS-08-43		Glymo	Uvacure	2 % <i>N,N</i> -AS	n.a.	1.68	0.68
PS-08-44		Glymo	Uvacure	10 % <i>N,N</i> -AS	n.a.	1.68	0.58
PS-08-56		Glymo	Silbione	2 % <i>N,N</i> -AS	n.a.	0.61	0.58
PS-08-73		2 % <i>N,N</i> -AS	Glymo	Uvacure	1.02	1.81	n.a.
PS-08-74		2 % <i>N,N</i> -AS	Glymo	Silbione	1.02	1.81	n.a.
PS-09-19	T-K2	2 % <i>N,N</i> -AS	Glymo	Uvacure	0.75		
PS-09-25		Glymo	2 % <i>N,N</i> -AS	Uvacure	0.79		

Die α -Werte der tertiärfunktionalisierten Feststoffe nach der T-K1- und der T-K2-Methode weisen Werte der gleichen Größenordnung auf. Wie auch bei den meisten primär- und den sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern kann nicht der gesamte Farbstoff adsorbiert werden.

3.5.2.4 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien aus tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern

Wie bereits bei den vorangegangenen Untersuchungen wird das tertiärfunktionalisierte Sr-Glas mit einer organischen Matrix zu einer Paste verarbeitet, die anschließend zu den Kompositmaterialien ausgehärtet wird, um daran die Werkstoffkennwerte Biegefestigkeit und -modul zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.37 zusammengefasst.

Tabelle 3.37 Werkstoffkennwerte von Kompositmaterialien hergestellt aus tertiärfunktionalisierten Sr-Gläsern.

Probe	Methode	Komponenten			Werkstoffkennwerte	
		K1	K2	K3	BF [MPa]	BM [GPa]
PS-08-59	T-K1	Glymo	0.5 % <i>N,N</i> -AS	Uvacure	117 ± 13	9.9 ± 0.4
PS-08-61		Glymo	1 % <i>N,N</i> -AS	Uvacure	102 ± 21	9.7 ± 0.7
PS-08-39		Glymo	2 % <i>N,N</i> -AS	Uvacure	102 ± 14	7.3 ± 0.6
PS-08-41		Glymo	10 % <i>N,N</i> -AS	Uvacure	75 ± 7	6.8 ± 0.5
PS-08-57		Glymo	2 % <i>N,N</i> -AS	Silbione	91 ± 17	9.6 ± 0.5
PS-08-43		Glymo	Uvacure	2 % <i>N,N</i> -AS	83 ± 12	8.4 ± 0.2
PS-08-44		Glymo	Uvacure	10 % <i>N,N</i> -AS	keine Polymerisation	
PS-08-56		Glymo	Silbione	2 % <i>N,N</i> -AS	92 ± 11	10.2 ± 0.4
PS-08-73		2 % <i>N,N</i> -AS	Glymo	Uvacure	130 ± 21	12.4 ± 0.6
PS-08-74		2 % <i>N,N</i> -AS	Glymo	Silbione	118 ± 16	12.6 ± 0.6
PS-09-19	T-K2	2 % <i>N,N</i> -AS	Glymo	Uvacure	88 ± 13	9.6 ± 0.4
PS-09-25		Glymo	2 % <i>N,N</i> -AS	Uvacure	114 ± 23	9.1 ± 0.4

Die Werte der Biegefestigkeit weisen eine erhebliche Abhängigkeit von der Reihenfolge der Zugabe der eingesetzten Funktionalisierungskomponenten auf. Bei der T-K1-Methode ist mit Zunahme der Aminkonzentration eine Abnahme der Biegefestigkeit zu beobachten. Der Einsatz von 10 % *N,N*-AS im zweiten Funktionalisierungsschritt führt zu einer deutlich verminderten Biegefestigkeit. Hingegen wird keine Polymerisation der Pasten beobachtet, wenn die Funktionalisierung mit 10 % *N,N*-AS im dritten Funktionalisierungsschritt erfolgt. Verminderte Biegefestigkeiten werden auch beim Einsatz von 2 % *N,N*-AS im dritten Funktionalisierungsschritt erhalten. Wird jedoch Sr-Glas im ersten Reaktionsschritt mit 2 % *N,N*-AS, anschließend mit Glymo und im dritten Schritt mit einem Bisepoxid funktionalisiert, werden hohe Biegefestigkeiten und Biegemodule erzielt. Außerdem gilt es zu beachten, dass sich die eingesetzte Amin-Konzentration auf die anschließende Polymerisation der Pasten auswirkt.

Auf die Werkstoffkennwerte wirkt sich auch das eingesetzte Bisepoxid aus. Beim Einsatz von Uvacure werden höhere Biegefestigkeiten erzielt als beim Einsatz von Silbione. Die Ursache dafür ist in der Struktur der Bisepoxide zu finden. Silbione weist zwischen den

Cyclohexenoxid-Ringen eine deutlich längere und damit auch flexiblere Struktur auf als das Uvacure (Abbildung 3.20). Damit sinkt die Biegefestigkeit gegenüber einer Uvacure-Funktionalisierung. Bei Anwendung der T-K2-Methode ist ebenfalls eine Abhängigkeit der Werkstoffkennwerte von der Reihenfolge der Funktionalisierung zu beobachten. Ein signifikanter Unterschied zwischen der T-K1- und der T-K2-Methode ist anhand der mechanischen Untersuchungen nicht zu erkennen. Jedoch werden höhere mechanische Eigenschaften bei Anwendung der T-K1-Methode erhalten.

Im Vergleich der Primär-, Sekundär- und Tertiärfunktionalisierung zeigt sich, dass bereits bei einer Sekundärfunktionalisierung mit Glymo und dem *N,N*-AS bzw. dem Bisepoxid Uvacure die Biegefestigkeit und der Biegemodul ansteigen im Vergleich zur primären Glymo-Funktionalisierung (vergleiche Kapitel 3.1.4.6 und 3.4.2.5). Auch stellt sich dabei bereits die K1-Methode als die bessere Methode heraus. Bei der Kombination von 2 % *N,N*-AS, Glymo und Uvacure nach der T-K1-Methode werden diese Werte beibehalten, jedoch die Anzahl der Epoxidgruppen auf der Oberfläche erhöht.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Funktionalisierung von Oberflächen verschiedener Materialien. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Funktionalisierung (Abbildung 4.1) des Mischglases Sr-Glas, welches funktionalisiert eine füllende Komponente in Kompositmaterialien darstellt. Dabei konnten die mechanischen Eigenschaften des Kompositmaterials je nach Funktionalisierung der Oberfläche gesteuert werden. Die Entstehung eines Kompositmaterials ist durch Zugabe von polymerisierbaren Monomeren zum Füllstoffmaterial möglich, wodurch Pasten entstehen, welche durch Bestrahlung zu den Kompositmaterialien aushärten. Dabei sollte die Funktionalisierung derart durchgeführt werden, dass verfrühte Polymerisation der Pasten verhindert wurde. Dies war durch die Kombination von bis zu drei Funktionalisierungskomponenten möglich. Zur Charakterisierung der Oberflächen waren schnelle und zuverlässige Analysemethoden notwendig, daher wurde eine neuartige Anwendung des Preussmann-Tests entwickelt.

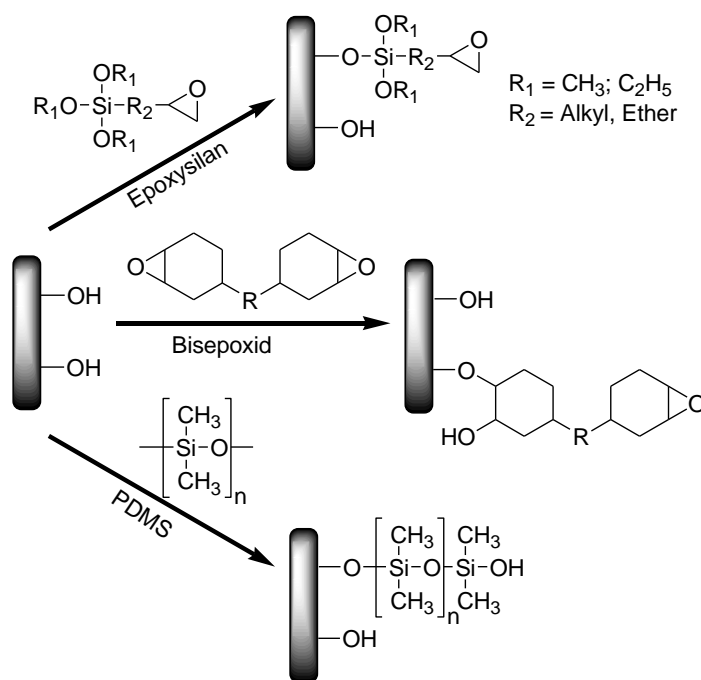


Abbildung 4.1 Oberflächenfunktionalisierung mit Epoxysilanen, Bisepoxiden und Polydimethylsiloxan (PDMS).

Je nachdem, ob im Kompositmaterial der Füllstoff durch die Oberflächenfunktionalisierung in die polymeren Strukturen kovalent eingebunden wird, erfolgte eine Unterscheidung zwischen chemisch reaktiven und chemisch nicht reaktiven Funktionalisierungskomponenten. Als chemisch reaktive Funktionalisierungskomponenten fanden Epoxysilane und Bisepoxide Anwendung. Beim Einsatz von 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Glymo) erfolgte eine

maximal mögliche Funktionalisierung für acide SIRALe und das basische MgO. Sr-Glas wies nur eine geringe Funktionalisierung auf, welche durch Variation der Umsetzungsmethode gesteigert werden konnte. Beim Einsatz von Bisepoxiden bestand ebenfalls eine Abhängigkeit der Funktionalisierung von der Umsetzungsmethode. Das Vorliegen von kovalenten Anknüpfungen von Glymo konnte mit $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden. Mittels XPS- und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen konnten die Epoxid-Gruppen der Funktionalisierung detektiert werden. Jedoch benötigen beide Messmethoden einen hohen Zeit- und gerätetechnischen Aufwand. Daher wurde der Preussmann-Test, die Reaktion von 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (NBP) mit Nucleophilen, wodurch eine Verfärbung der Oberfläche beobachtet wird, als neue und schnelle Methode zum Nachweis von Epoxiden angewandt. Die Charakterisierung der funktionalisierten Oberflächen erfolgte auch mittels Solvatochromieuntersuchungen durch Adsorption des Sondenmoleküls *cis*-Dicyano-*bis*(1,10-phenantrolin)-eisen(II). Damit ist eine Bestimmung des α -Wertes, d. h. der Wasserstoffbrückendonorfähigkeit, der Oberflächen möglich. Es zeigte sich durch die Epoxysilan- und Bisepoxid-Funktionalisierung der Oberflächen eine Veränderung der α -Werte und eine Verringerung der adsorbierten Sondenmolekülmenge. Die Werkstoffkennwerte Biegefestigkeit und Biegemodul der Kompositmaterialien aus Glymo-funktionalisierten Sr-Gläsern wiesen bereits durch eine geringe Glymo-Funktionalisierung eine deutliche Zunahme im Vergleich zum Ausgangsmaterial Sr-Glas auf. Beim Einsatz der Bisepoxid-funktionalisierten Sr-Gläser waren die Werkstoffkennwerte im Vergleich zum Glymo-funktionalisierten Sr-Glas geringer.

Als chemisch nicht reaktive Komponenten fanden PDMS, Hexamethyldisilazan (HMDS) und *N,N*-Diethylaminopropyltrimethoxysilan (*N,N*-AS) Anwendung, wodurch die Unterbindung einer zu frühen Polymerisation der Kompositmaterialien bewirkt wurde. Zur Generierung von PDMS-Fragmenten, die kovalent an die Oberfläche angebunden werden, wurde PDMS mit Kaliumtrimethylsilanolat oder Ammoniumcarbammat umgesetzt. Durch die HMDS- wie auch die *N,N*-AS-Funktionalisierung wurde eine geringere Funktionalisierung der Oberfläche erzielt als bei der PDMS-Funktionalisierung. Die chemisch nicht reaktiven Komponenten wiesen eine Verringerung des α -Wertes auf. Die Funktionalisierung mit dem tertiären Amin *N,N*-AS diente gleichzeitig auch als Säurefänger. Bei der Herstellung der Kompositmaterialien aus Sr-Glas, funktionalisiert mit PDMS und Kaliumtrimethylsilanolat als Base, trat keine Aushärtung der Pasten auf und bei einem zu hohen Einsatz von *N,N*-AS wurde ebenfalls eine verzögerte oder keine Aushärtung der Pasten beobachtet. Die Sr-Gläser, funktionalisiert mit PDMS unter Verwendung von Ammoniumcarbammat bzw. funktionalisiert mit HMDS, wiesen im Vergleich zur Epoxysilan-Funktionalisierung nur geringe Werkstoffkennwerte auf, da die Anbindung zwischen Glas und organischer Matrix nur ungenügend war.

Eine Mehrfachfunktionalisierung der Oberfläche mit verschiedenen Funktionalisierungsreagenzien ermöglicht das gezielte Einstellen der mechanischen Eigenschaften und der Lagerstabilität der Kompositmaterialien, da die Vorteile der jeweiligen Funktionalisierungskomponenten genutzt werden können. Jedoch ist dabei zu beachten, dass die Eigenschaften einer Komponente nicht überwiegen und Nebenprodukte keinen negativen Einfluss ausüben dürfen. Die Kombination von PDMS und Glymo zeigte bei den Werkstoffkennwerten den zu hohen Einfluss der PDMS-Funktionalisierung. Bei der Kombination von Glymo mit HMDS wurden ebenfalls geringere Werkstoffkennwerte erhalten, da das bei der Reaktion mit HMDS entstehende NH_3 die Epoxidgruppen des Glymos öffnete. Durch den Austausch von HMDS gegen Methoxytrimethylsilan kann dieser Effekt behoben werden. Bei der Kombination von Glymo mit einem Bisepoxid bzw. *N,N*-AS war ein Einfluss der Reihenfolge der Funktionalisierung zu beobachten. Jedoch wurden für diese Feststoffe hohe Werkstoffkennwerte als Kompositmaterialien erzielt. Aufbauend auf den Ergebnissen der Sekundärfunktionalisierung erfolgte die Tertiärfunktionalisierung mit Glymo, einem Bisepoxid und *N,N*-AS. Anhand von XPS-Untersuchungen konnte das gleichzeitige Vorliegen von Aminen und Epoxiden nachgewiesen werden. Zudem dienten bei den Sekundär- und Tertiärfunktionalisierungen die Solvatochromieuntersuchungen dazu, Veränderungen der einzelnen Reaktionsschritte zu verfolgen. Zum Nachweis von Epoxiden auf den Oberflächen konnte für Primär-, Sekundär- und Tertiärfunktionalisierungen der Preussmann-Test angewandt werden. In zukünftigen Arbeiten können weitere Preussmann-Tests-Methoden entwickelt werden, um besonders acide oder basische Oberflächen sicher auf Epoxide zu untersuchen. Von Interesse ist auch eine Übertragung dieser Nachweismethode auf weitere Funktionalisierungskomponenten mit nucleophilen Gruppen.

Die Oberflächenfunktionalisierung der SIRALe und des MgO mit Glymo wurde in dieser Arbeit lediglich angeschnitten. Daher ist weder die maximal mögliche Funktionalisierung bekannt noch die Anwendung verschiedener Methoden und Funktionalisierungskomponenten. Bei der Umsetzung von PDMS mit Ammoniumcarbammat zeigt sich die Bildung von Methan. Fraglich ist dabei, ob dieses Ergebnis auch beim Einsatz weiterer Carbamate oder anderer Basen erhalten wird. Besonders ist die Aufklärung des Reaktionsmechanismus von Interesse. Die Lagerstabilität und das Polymerisationsverhalten der Pasten, hergestellt aus einem funktionalisierten Sr-Glas und einem Monomer, kann durch den Einsatz eines tertiären Aminosilans beeinflusst werden. Exakte Untersuchungen zur Lagerstabilität wie auch Untersuchungen zu weiteren Funktionalisierungskomponenten, die eine Erhöhung der Lagerstabilität hervorrufen, jedoch dabei die Polymerisationseigenschaften nicht negativ beeinflussen, sollte daher Inhalt weiterführender Arbeiten sein.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Geräte

Elementaranalyse. Die Bestimmung des Kohlenstoff- und Stickstoffwerte erfolgte an den Geräten Vario MICRO tube und Vario EL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH (Hanau). Fluorhaltige Proben (Sr-Gläser) wurden am Analysengerät Flash EA 112 Series der Firma Thermo untersucht.

FTIR-Spektroskopie. Die IR-Untersuchungen in diffuser Reflexion (DRIFT) und abgeschwächter Totalreflexion (ATR) erfolgten an einem FTIR-Spektrometer des Typs FTS-165 der Firma BioRad. Die Steuerung des Spektrometers und die Auswertung der Spektren erfolgten mit dem Computerprogramm WIN-IR. Die Messungen in diffuser Reflexion wurden mit einem Praying-Mantis-Reflexionsaufsatz durchgeführt. Dafür wurden die Feststoffe mit trockenem KBr vermischt und gemörsert. Die Messungen in abgeschwächter Totalreflexion wurden mit einem Golden-Gate Aufsatz der Firma Spectromat durchgeführt. Für Feststoffproben wurde ein Saphir-Stempel mit einem Anpressdruck von 5 bar verwendet. Flüssigkeiten wurden ohne Anpressen vermessen. Die IR-Untersuchungen in Transmission erfolgten an einem FTIR-Spektrometer IFS 48 der Firma Bruker. Steuerung des Spektrometers und Auswertung wurden mit dem Programm Opus durchgeführt. Die Proben wurden dafür mit trockenem KBr vermengt und zu einem Pressling verarbeitet.

Flüssig-NMR-Spektroskopie. Flüssig-NMR-Untersuchungen wurden an einem Gerät des Typs Avance 250 der Firma Bruker durchgeführt mit einer ^1H -Messfrequenz von 250.1 MHz, einer ^{13}C -Messfrequenz von 62.9 MHz und einer ^{29}Si -Messfrequenz von 49.7 MHz. Für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte intern eine Referenzierung auf das Lösungsmittelrestsignal von CDCl_3 (^1H -NMR: $\delta = 7.26$ ppm; ^{13}C -NMR: $\delta = 77.16$ ppm) relativ zu SiMe_4 ($\delta = 0.00$ ppm).^[207] Die $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen wurden mit einer Spinlockfrequenz durchgeführt, wobei eine ^1H -Magnetifizierung auf die ^{29}Si -Kerne erfolgte.

Festkörper-NMR-Spektroskopie. Festkörper-NMR-Experimente wurden an einem Avance 400 Spektrometer der Firma Bruker mit einem Widebore-Magnet und doppelresonanten Probenköpfen durchgeführt. Die ^1H -Messfrequenz beträgt 400.13 MHz, die ^{13}C -Messfrequenz 100.62 MHz und die ^{29}Si -Messfrequenz 79.48 MHz. Für $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Untersuchungen wurden 4 mm Rotorgefäße aus Zirkonoxid verwendet, die unter MAS-

Bedingungen mit einer Frequenz von 12 kHz rotierten. Die Referenzierung erfolgte extern mit Adamantan als Standard (38.50 ppm), die Parameter für die Hartman-Hahn-Bedingung wurden auf Glycin optimiert. Die Kontaktzeit betrug 5.5 ms, wobei der Protonenpuls als Rampe ausgelegt wurde. Zur heteronuklearen Entkopplung wurde eine TPPM (two pulse phase modulation) Entkopplungssequenz angewendet. Die Experimentwiederholzeit beträgt 4 s. $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Messungen wurden analog in 7 mm Rotorgefäßen mit 5 kHz MAS-Rotationsfrequenz durchgeführt. Die Referenzierung und Optimierung erfolgte mit Kaolin (−92.5 ppm). Die Kontaktzeit für den Polarisationstransfer betrug 3 ms und die Experimentwiederholzeit 3 s.

UV/Vis-Spektroskopie. UV/Vis-Untersuchungen wurden an einem Einstrahl-Simultanspektrometer des Typs MCS 400 der Carl Zeiss Jena GmbH durchgeführt. Messungen konnten im Bereich von 210 nm bis 1010 nm durchgeführt werden. Für die UV-Strahlung wurde eine Deuteriumlampe CLD 300 eingesetzt und für die Vis-Strahlung eine Xenonleuchte CLX 11. Die Steuerung des Spektrometers und die Auswertung erfolgten mit WinAspect. Die Untersuchungen von Flüssigkeiten erfolgte in Transmission mit Hilfe von Küvetten mit einer Schichtdicke von 0.5 cm. Das dabei verwendete Lösungsmittel diente als Referenz. Feststoffe wurden in Reflexion vermessen, wobei sich der Feststoff zwischen zwei Quarzglasplatten befand. Als Referenz dienten die entsprechenden unbehandelten Feststoffe.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Die XPS-Messungen wurden an einem AXIS ULTRA Spektrometer (Kratos Analytical, England) durchgeführt. Das Spektrometer verfügt über eine monochromatisierte Al $K\alpha_{1,2}$ Röntgenröhre mit einer Aufnahmeleistung von 300 W bei 20 mA. Die kinetische Energie der Photoelektronen wurde mit einem hemisphärischen Analysator bestimmt. Dabei wurde eine konstante Passenergie von 160 eV (Übersichtsspektren) beziehungsweise 20 eV (aufgelöste Spektren) vorgegeben. Eine Überkompensation der positiven Aufladung der Probe wurde durch eine Niederenergie-Elektronenquelle (Filament) in Verbindung mit magnetischer Immersionslinse der Extraktions-Elektronenoptik gewährleistet. Die Bindungsenergie des C-1s-Peaks für gesättigte Kohlenwasserstoffe beträgt 285.00 eV. Darauf wurden alle Bindungsenergien bezogen.^[208] Nach einem Untergrundabzug (Shirley)^[209] erfolgte die Quantifizierung der Spektren durch die Integration der Peakflächen (Raw Area CPS) mit typischen Elementpeaks. Die Berechnung der Atombrüche und der Massenbrüche aus den Peakflächen erfolgte unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren und der Spektrometer-Transmissionsfunktion. Mittels

Software-Routinen (Kratos Analytical, England) wurden die energieaufgelösten Spektren in strukturtypische Komponentenpeaks zerlegt.

Gel Permeations Chromatografie (GPC). Molmassenbestimmung von Polymeren erfolgten an einem PL-GPC 50plus von Polymer Laboratories A Varian, Inc. Company. Die Messungen wurden bei 40 °C mit 3 Säulen aus PLgel 10 µm, MIXED-B 300 x 7.5 mm mit Tetrahydrofuran als Eluent durchgeführt. Die Referenzierung erfolgte auf einem Polystyrolstandard.

Gaschromatographie (GC). Die zu untersuchenden Gasphasen wurden in einer Gasmaus gesammelt und anschließend mit einem Gaschromatographen CP9001 der Firma Chromopack untersucht. Die Säulentemperatur betrug 50 °C. Als Säule wurde eine unpolar HP5 Säule mit 30 m Länge, einem Durchmesser von 0.32 mm und einer Filmdicke von 0.25 µm mit N₂ als Trägergas verwendet. Als Vordruck wurden 70 kPa und als Injektor- und Detektortemperatur 260 °C gewählt. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor.

BET-Messungen. Die Messung der spezifischen Oberfläche durch Stickstoffadsorption nach dem Prinzip von Brunauer, Emmet und Teller erfolgt mittels Einpunktmessmethode an dem Gerät des Typs AREA-meter II der Firma Ströhlein Instruments. Die dafür nötigen Apparatekonstanten lauten: $C_1 = 0.2782$, $C_2 = 7.70 \cdot 10^{-2}$, $K_1 = 0.1027$ und $K_2 = 6.65 \cdot 10^{-5}$. Die zu untersuchenden Proben wurden im Vorfeld bei 120 °C unter Stickstoffspülung 30 min ausgeheizt.

Drei-Punkt-Biegeversuch. Die Drei-Punkt-Biegeversuche zur Bestimmung der Werkstoffkennwerte Biegefestigkeit und Biegemodul wurden bei der Ivoclar Vivadent AG in Schaan/Liechtenstein durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde die Drei-Punkt-Biegevorrichtung der Universal-Prüfmaschine Zwick 1456 verwendet. Im Vorfeld wurde eine Paste durch Vermengen einer funktionalisierten Sr-Glas-Probe mit der organischen Matrix hergestellt und in einer genormten Form durch Bestrahlen mit blauem Licht ausgehärtet. Anschließend wurden eventuelle Pressfahnen mit Schleifpapier entfernt und die Proben für 24 Stunden in Wasser bei 37 °C gelagert. Vor der Prüfung wurde mittig die Höhe und Breite der Probekörper vermessen.^[180b]

5.2 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders beschrieben, ohne Reinigung oder Aufarbeitung verwendet. Die Trocknung von Lösungsmitteln erfolgte bei Bedarf nach Standardmethoden. SIAL 30 (Condea), SIAL 40 (Condea), SIAL 50 (Condea), Sr-Glas (Schott), Ba-Glas (Schott), Kieselgel 60 (Merck), Sunspheeres (Suncolor Corporation), OX 50 (Evonik Industries), Aerosil® 300 (Evonik Industries), MgO (Alfa Aesar, 99 %) und SiO₂ (Sipernat® 320DS, Evonik Industries) dienten als Oberflächen zur Funktionalisierung. Zur Funktionalisierung wurden 3-Glycidoxypentyltrimethoxysilan (Glymo, ABCR, 98 %), 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan (ABCR, 97 %), 9,10-Epoxydecyltrimethoxysilan (fluorochem, 98 %), 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan (Aldrich, 98 %), Cyclohexenoxid (Fluka, 98 %), 1,3-Bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-4-yl)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (Silbione, ABCR, 99 %), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat (Uvacure, Serva, 97 %), CH₃-terminiertes Polydimethylsiloxan (PDMS, Dow Corning, 6700 g/mol), OH-terminiertes Polydimethylsiloxan (PDMS, ABCR, 4200 g/mol, 0.8–0.9 m% OH), Hexamethyldisilazan (HMDS, Merck, 98 %), Hexamethyldisiloxan (Alfa Aesar, 98 %), Methoxytrimethylsilan (MTMS, ABCR, 100 %) und *N,N*-Diethylaminopentyltrimethoxysilan (*N,N*-AS, ABCR, 97 %) ohne weitere Reinigung eingesetzt. Tetraethylorthosilikat (TEOS, ABCR, 99 %) wurde frisch destilliert eingesetzt. Als Katalysator des Sol-Gel-Prozesses fand eine 36-%ige HCl-Lösung Anwendung. Ammoniumcarbamat (Fluka, 99.5 %) und Kaliumtrimethylsilanolat (ABCR, 95 %) wurden als Basen verwendet. Als solvatochromes Sondenmolekül wurde *cis*-Dicyano-*bis*(1,10-phenantrolin)-eisen(II) (Fe(phen)₂(CN)₂) eingesetzt, welches nach der Methode von Schilt synthetisiert wurde.^[210] Der Preussmann-Test wurde mit 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (NBP, Fluka, 98 %) und einer 26-%igen NH₃-Lösung durchgeführt.

5.3 Charakterisierungsmethoden

Solvatochromieuntersuchungen. Für diese Untersuchungen wurde das Sondenmolekül Fe(phen)₂(CN)₂ in getrocknetem DCM mit einer Konzentration von $6.84 \cdot 10^{-5}$ mol/L gelöst. 0.25 g der zu untersuchenden Probe wurden mit 4 mL der Fe(phen)₂(CN)₂ Lösung suspendiert und für 5 h geschüttelt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit 5 mL trockenem DCM gewaschen und für 12 h im Exsikkator über MgSO₄ getrocknet. Die überstehende Lösung und der mit Fe(phen)₂(CN)₂ beladene Feststoff wurden UV/Vis-spektroskopisch untersucht.

Bei den quantitativen Solvatochromieuntersuchungen wurde ein zubestimmendes Volumen $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ Lösung zu 0.25 g Feststoff gegeben bis eine bleibende Färbung der überstehenden Lösung zu beobachten war. Die Suspension wurde ebenfalls für 5 h geschüttelt und anschließend durch Zentrifugieren bei ca. 17200 g ($g = 9.81 \text{ m/s}^2$; Erdbeschleunigung) für 30 min getrennt. Die überstehende Lösung wurde UV/Vis-spektroskopisch untersucht.

Preussmann-Test. 2.0 g (9.34 mmol) 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin wurden in 20 mL Ethanol gelöst. Von dieser Lösung wurden 2 mL zu 0.1 g Feststoff gegeben. Als Base wurden 0.1 mL einer 26-%ige NH_3 -Lösung hinzugefügt und die Suspension für 5 h geschüttelt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und für 12 h im Exsikkator über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff UV/Vis-spektroskopisch untersucht.

5.4 Synthesevorschriften

5.4.1 Primärfunktionalisierung mit Epoxysilanen

In Kapitel 3.1.3 sind die verschiedenen Methoden der Oberflächenfunktionalisierung mit Glymo schematisch dargestellt.

Methode 1. In einem 250 mL Kolben mit Magnetrührer, aufgesetztem Rückflusskühler und Blasenähler werden 10.00 g Feststoff in Toluol suspendiert. Zur Suspension wird das Epoxysilan hinzugefügt und unter den in Tabelle 5.1 zusammengestellten Bedingungen umgesetzt. Die Trennung des Feststoffes erfolgt durch Zentrifugieren der Suspension bei ca. 4300 g für 5 min. Anschließend wird der weiße Feststoff dreimal mit Toluol gewaschen. Die Trocknung des Feststoffes erfolgt bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz.

Tabelle 5.1 Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung verschiedener Feststoffe mit unterschiedlichen Epoxysilanen.

Probe	Feststoff	Epoxysilan	$n_{\text{Epoxysilan}}$ [mmol]	Toluol [mL]	Bedingungen
SIRAL 30	SIRAL 30	1	3.71	23	110 °C, 5 h
SIRAL 40	SIRAL 40	1	3.67	23	110 °C, 5 h
SIRAL 50	SIRAL 50	1	3.71	23	110 °C, 5 h
KG 60	KG 60	1	3.68	23	110 °C, 5 h
Sunspheres	Sunspheres	1	3.67	23	110 °C, 5 h
OX 50	OX 50	1	3.69	138	110 °C, 5 h
Aerosil® 300	Aerosil® 300	1	3.74	230	110 °C, 5 h
MgO	MgO	1	3.74	70	110 °C, 5 h
Ba-Glas	Ba-Glas	1	3.71	23	110 °C, 5 h
PS-07-37	Sr-Glas	1	3.70	23	110 °C, 5 h

Probe	Feststoff	Epoxyasilan	n _{Epoxyasilan} [mmol]	Toluol [mL]	Bedingungen
PS-07-34	Sr-Glas	1	3.31	23	RT, 24 h
PS-08-22	Sr-Glas	2	3.79	23	110 °C, 5 h
PS-08-23	Sr-Glas	2	3.67	23	RT, 24 h
PS-08-34	Sr-Glas	3	3.67	23	110 °C, 5 h
PS-08-35	Sr-Glas	3	3.79	23	RT, 24 h
PS-08-24	Sr-Glas	4	3.68	23	110 °C, 5 h
PS-08-25	Sr-Glas	4	3.68	23	RT, 24 h

Verwendete Epoxyasilane: 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Glymo, **1**), 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan (**2**), 9,10-Epoxydecyltrimethoxysilan (**3**), 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan (**4**)

Methode 2. 20.00 g Sr-Glas werden in einem 250 mL Kolben in 50 mL Toluol suspendiert und mit 7.50 mmol Glymo für 30 min bei Raumtemperatur im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Feststoff bei der in Tabelle 5.2 angegebenen Temperatur und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 5.2 Trocknungstemperaturen der mit Glymo nach Methode 2 funktionalisierten Sr-Gläser.

Probe	Bemerkung
PS-09-79	Trocknung bei 100 °C
PS-10-03	Trocknung bei 50 °C

Methode 3. Vor der Umsetzung werden 20.00 g Sr-Glas bei 120 °C und 18 mbar für 8 h getrocknet. Unter inerten Bedingungen wird das Sr-Glas mit 60 mL getrocknetem Ethanol suspendiert. Zu der Suspension werden Glymo, TEOS, H₂O und HCl gegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur geschüttelt. Die entsprechenden Ansatzgrößen können aus Tabelle 5.3 entnommen werden. Nach 5 Tagen wird der Feststoff durch Zentrifugieren bei ca. 3000 g für 5 min abgetrennt, dreimal mit Ethanol gewaschen und bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 5.3 Ansatzgröße der Sol-Gel-Komponenten der nach Methode 3 funktionalisierten Sr-Gläser.

Probe	n _{Glymo} [mmol]	n _{TEOS} [mmol]	n _{H₂O} [mmol]	pH
PS-09-63	9.55	0.00	27.94	7.00
PS-09-64	4.70	5.36	34.56	7.00
PS-09-67	6.59	3.27	33.03	2.53

Methode 4. Für den Sol-Gel-Prozess werden 20 mL trockner Ethanol in einem 250 mL Kolben unter inerten Bedingungen vorgelegt und Glymo, TEOS, H₂O und HCl hinzugefügt. Die

Reaktionsmischung wird für 36 h bei Raumtemperatur geschüttelt. 20.00 g getrocknetes Sr-Glas (siehe Methode 3) werden unter inerten Bedingungen in 40 mL getrocknetem Ethanol suspendiert, der vorkondensierte Sol-Gel-Ansatz hinzugefügt und für 4 Tage geschüttelt. Das Sr-Glas wird durch Zentrifugieren bei ca. 3000 g für 5 min abgetrennt und dreimal mit Ethanol gewaschen. Die Trocknung des Sr-Glases erfolgt bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz. Die Ansatzgrößen können aus Tabelle 5.4 entnommen werden.

Tabelle 5.4 Ansatzgröße der Sol-Gel-Komponenten der nach Methode 4 funktionalisierten Sr-Gläser.

Probe	n _{Glymo} [mmol]	n _{TEOS} [mmol]	n _{H₂O} [mmol]	pH
PS-09-65	6.59	3.31	33.27	7.00
PS-09-66	6.58	3.28	33.33	2.53

Methode 5. In einem 250 mL TEFLON-Kolben mit Magnetrührer, aufgesetztem Rückflusskühler und Blasenähler werden unter inerten Bedingungen Glymo, TEOS, getrocknetes Methanol, H₂O und HCl für 4 h bei 80 °C vorkondensiert.^[21, 185, 186] Die entsprechenden Ansatzgrößen der Sol-Gel-Komponenten sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. 20.00 g Sr-Glas werden in 30 mL trockenem Methanol suspendiert. Der vorkondensierte Sol-Gel-Ansatz wird mit 20 mL trockenem Methanol verdünnt und anschließend zur Suspension hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird für 30 min im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Feststoff bei aus Tabelle 5.5 ersichtlichen Temperatur und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei Probe PS-09-91 wird der Feststoff nach dem Suspendieren abfiltriert und anschließend getrocknet.

Tabelle 5.5 Ansatzgröße der Sol-Gel-Komponenten der nach Methode 5 funktionalisierten Sr-Gläser.

Probe	n _{Glymo} [mmol]	n _{TEOS} [mmol]	V _{Methanol} [μL]	n _{H₂O} [mmol]	n _{HCl} [mmol]	Trocknungs-temperatur [°C]	Bemerkung
PS-10-06	4.96	0.00	2.7	14.15	0.00	50	
PS-09-87	4.80	1.94	4	27.92	27.1 · 10 ⁻³	50	
PS-09-88	4.98	2.27	4	22.56	24.3 · 10 ⁻³	50	Reaktions-dauer 12 h
PS-09-90	4.80	2.22	4	22.98	25.8 · 10 ⁻³	100	
PS-09-98	9.39	4.40	8	45.79	58.8 · 10 ⁻³	50	doppelter Ansatz
PS-09-91	4.55	2.27	4	23.40	25.4 · 10 ⁻³	50	

Extraktionsuntersuchungen. Im Kapitel 3.1.3.1 sind Extraktionsuntersuchungen an ausgewählten, funktionalisierten Sr-Gläsern diskutiert. Die Feststoffe werden in einem Soxhlet-Extraktor für 14 Stunden mit Ethanol extrahiert. Anschließend wird der Feststoff bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.4.2 Primärfunktionalisierung mit Bisepoxiden

Im Kapitel 3.2.2 sind die verschiedenen Methoden der Oberflächenfunktionalisierung mit den Bisepoxiden Uvacure und Silbione schematisch dargestellt.

Voruntersuchungen mit Cyclohexenoxid. In einem 250 mL Kolben mit Magnetrührer und aufgesetztem Rückflusskühler werden 20.00 g Sr-Glas in 50 mL Toluol suspendiert, mit 11.70 mmol (1.14 g) Cyclohexenoxid versetzt und für 5 h bei der entsprechenden Reaktionstemperatur (Tabelle 5.6) umgesetzt. Anschließend wird der Feststoff durch Zentrifugieren mit ca. 3000 g für 5 min abgetrennt, dreimal mit Toluol gewaschen und bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 5.6 Reaktionstemperatur der Voruntersuchungen von Sr-Glas mit Cyclohexenoxid.

Probe	Bedingungen
PS-10-01	110 °C
PS-10-02	RT

BiM 1 – Bisepoxidmethode 1. In einem 250 mL Kolben mit Magnetrührer und aufgesetztem Rückflusskühler werden 20.00 g Sr-Glas in 100 mL Toluol suspendiert und anschließend mit dem entsprechenden Bisepoxid versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 5 h bei der jeweiligen Reaktionstemperatur (Tabelle 5.7) gerührt. Anschließend wird der Feststoff durch Zentrifugieren bei ca. 17200 g für 5 min abgetrennt und dreimal mit Toluol gewaschen. Ein weiterer Reinigungsschritt erfolgt im Soxhlet-Extraktor für 5 h mit Toluol. Bei 50 °C und 20 mbar wird das funktionalisierte Sr-Glas bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 5.7 Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen von Sr-Glasfunktionalisierungen mit Bisepoxiden nach Methode 1.

Probe	Bisepoxid	n _{Bisepoxid} [mmol]	Bedingungen	Bemerkung
PS-07-32	Uvacure	79.40	110 °C	
PS-08-13	Uvacure	79.27	65 °C	
PS-08-14	Uvacure	79.39	45 °C	
PS-08-15	Uvacure	79.41	RT	
PS-08-18	Uvacure	80.29	110 °C	keine Extraktion
PS-09-49	Silbione	92.35	110 °C	

BiM 2 – Bisepoxidmethode 2. In einem 250 mL Kolben mit Magnetrührer und aufgesetztem Rückflusskühler werden 20.00 g Sr-Glas in 100 mL Toluol suspendiert und mit 79.28 mmol (30.34 g) Silbione versetzt und unter Rückfluss für 5 h umgesetzt. Anschließend wird der Feststoff durch Zentrifugieren bei ca. 17200 g für 5 min abgetrennt und bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

BiM 3 – Bisepoxidmethode 3. 20.00 g Sr-Glas werden in 50 mL Toluol in einem 250 mL Kolben suspendiert und mit der in Tabelle 5.8 angegebenen Menge des entsprechenden Bisepoxids versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 30 min im Ultraschallbad suspendiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Die Trocknung des funktionalisierten Sr-Glases erfolgt bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz.

Tabelle 5.8 Ansatzgrößen der nach Methode 3 funktionalisierten Sr-Gläser mit Bisepoxiden.

Probe	Bisepoxid	x [m%]	n _{Bisepoxid} [mmol]
PS-09-82	Uvacure	5	4.27
PS-09-83	Uvacure	10	9.01
PS-09-84	Uvacure	15	14.03
PS-09-93	Uvacure	20	19.89
PS-09-72	Silbione	5	2.91
PS-09-53	Silbione	10	5.79
PS-09-62	Silbione	15	9.24
PS-09-69	Silbione	20	13.01
PS-09-70	Silbione	25	17.36

BiM 4 – Bisepoxidmethode 4. 20.00 g Sr-Glas werden in einem 250 mL Kolben bei 120 °C und 0.2 mbar für 8 h getrocknet. Die anschließende Umsetzung erfolgt mit getrocknetem Toluol analog Methode 3. Die Ansatzgrößen sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9 Ansatzgrößen der nach Methode 4 funktionalisierten Sr-Gläser mit Bisepoxiden.

Probe	Bisepoxid	x [m%]	n _{Bisepoxid} [mmol]
PS-09-85	Uvacure	5	4.39
PS-09-86	Uvacure	10	8.78
PS-09-89	Uvacure	15	13.91
PS-09-92	Uvacure	20	19.75
PS-09-80	Silbione	5	2.83
PS-09-71	Silbione	10	5.73
PS-09-75	Silbione	15	9.27
PS-09-73	Silbione	20	13.07
PS-09-94	Silbione	25	17.34

Extraktionsuntersuchungen. Die nach Methode 3 und 4 funktionalisierten Sr-Gläser werden jeweils in einem Soxhlet-Extraktor für 14 h mit Ethanol gereinigt und anschließend bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

BiM 5 – Bisepoxidmethode 5. 20.00 g getrocknetes Sr-Glas (siehe Methode 4) werden in 50 mL getrocknetem Toluol in einem 250 mL Kolben suspendiert und mit 5.73 mmol (2.19 g, 5 m%) Silbione versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 30 min im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.4.3 Primärfunktionalisierung mit chemisch nicht reaktiven Funktionalisierungskomponenten

GPC-Untersuchungen von PDMS. Zu 44.00 g (6.57 mmol) CH₃-terminiertem PDMS werden NH₄⁺NH₂COO⁻ (0.56 g, 7.18 mmol) bzw. K⁺(CH₃)₃SiO⁻ (0.82 g, 6.38 mmol) in einem Becherglas hinzugefügt und auf 120 °C erhitzt. Nach 1 h, 3 h, 5 h und 7 h wird jeweils eine Probe entnommen und eine GPC-Untersuchung durchgeführt.

GC-Untersuchungen von PDMS. In einem 25 mL Kolben mit Druckausgleich und Vakuumanschluss mit Gasmaus werden 22.00 g (3.28 mmol) CH₃-terminiertes PDMS, 1.00 g (12.81 mmol) NH₄⁺NH₂COO⁻ und 1.00 g SiO₂ (Sipernat[®] 320DS) oder nur eine Mischung aus CH₃-terminiertem PDMS und NH₄⁺NH₂COO⁻ unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die überstehende Gasphase in der evakuierten Gasmaus gesammelt und gaschromatographisch untersucht.

Umsetzung von Hexamethyldisiloxan mit SiO₂ (Sipernat[®] 320DS). 3.00 g SiO₂ werden mit 50 mL Toluol in einem 250 mL Kolben suspendiert und anschließend 10.00 g (61.58 mmol) Hexamethyldisiloxan und 4.80 g (61.48 mmol) NH₄⁺NH₂COO⁻ hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h bei 50 °C, 80 °C oder 100 °C umgesetzt. Der Feststoff wird mittels Zentrifugieren mit 17200 g für 5 min von der Lösung abgetrennt und dreimal mit Toluol gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Soxhlet-Extraktion mit DCM für 3 h. Bei 50 °C und 20 mbar wird der Feststoff bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Voruntersuchungen am Glas. 5.00 g Glas werden in 100 mL Toluol in einem 250 mL Kolben suspendiert und die entsprechende Base hinzugefügt (Tabelle 5.10). Das Reaktionsgemisch wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird durch Zentrifugieren bei 17200 g für

5 min der Feststoff abgetrennt und dreimal mit Toluol gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch eine Soxhlet Extraktion mit Toluol für 3 h. Bei 50 °C und 20 mbar wird der Feststoff bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 5.10 Ansatzgrößen, eingesetztes Glas und verwendete Base bei den Voruntersuchungen.

Probe	Glas	m _{Glas} [g]	Base	n _{Base} [mmol]
PS-06-38	Ba-Glas	5.00	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.42
PS-06-39	Ba-Glas	5.00	K ⁺ (CH ₃) ₃ SiO ⁻	3.89
PS-07-07	Sr-Glas	5.00	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.40

PDMS-Funktionalisierung. In einem 250 mL Kolben mit Magnetrührer und aufgesetztem Rückflusskühler werden das Glas, OH-terminiertes PDMS und eine Base vermengt und umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen können aus Tabelle 5.11 abgelesen werden. Nach der Umsetzung wird die viskose Suspension mit 200 mL Toluol verdünnt und der Feststoff durch Zentrifugieren bei 17200 g für 10 min abgetrennt und dreimal mit Toluol gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Soxhlet-Extraktion mit Toluol für 3 h. Bei 50 °C und 20 mbar wird der Feststoff bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 5.11 Ansatzgrößen der Funktionalisierung von Ba- und Sr-Glas mit PDMS unter Verwendung der Basen K⁺(CH₃)₃SiO⁻ oder NH₄⁺NH₂COO⁻.

Probe	Glas	m _{Glas} [g]	m _{PDMS} [g]	Base	n _{Base} [mmol]	Bedingungen
PS-06-30	Ba-Glas	5.00	99.58	K ⁺ (CH ₃) ₃ SiO ⁻	3.94	150 °C; 3 h
PS-06-31	Ba-Glas	5.00	101.64	K ⁺ (CH ₃) ₃ SiO ⁻	3.91	150 °C; 5 h
PS-06-34	Ba-Glas	5.00	101.52	K ⁺ (CH ₃) ₃ SiO ⁻	3.97	150 °C; 7 h
PS-06-37	Ba-Glas	5.00	98.38	K ⁺ (CH ₃) ₃ SiO ⁻	3.88	185 °C; 3 h
PS-06-40	Ba-Glas	5.00	106.74	K ⁺ (CH ₃) ₃ SiO ⁻	3.85	185 °C; 5 h
PS-06-41	Ba-Glas	5.00	102.41	K ⁺ (CH ₃) ₃ SiO ⁻	3.99	185 °C; 7 h
PS-06-28	Ba-Glas	5.00	101.27	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.39	150 °C; 3 h
PS-06-29	Ba-Glas	5.00	98.68	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.40	150 °C; 5 h
PS-06-32	Ba-Glas	5.00	106.32	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.51	150 °C; 7 h
PS-06-33	Ba-Glas	5.00	108.96	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.44	185 °C; 3 h
PS-06-35	Ba-Glas	5.00	100.65	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.45	185 °C; 5 h
PS-06-36	Ba-Glas	5.00	99.87	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.40	185 °C; 7 h
PS-07-03	Sr-Glas	5.00	101.64	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.41	150 °C; 3 h
PS-07-05	Sr-Glas	5.00	97.97	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.44	150 °C; 5 h
PS-07-08	Sr-Glas	5.00	103.36	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.49	150 °C; 7 h
PS-07-04	Sr-Glas	5.00	103.11	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.42	185 °C; 3 h
PS-07-06	Sr-Glas	5.00	100.01	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.47	185 °C; 5 h
PS-07-09	Sr-Glas	5.00	99.68	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.45	185 °C; 7 h
PS-07-14	Sr-Glas	5.00	103.97	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.47	200 °C; 3 h
PS-07-15	Sr-Glas	5.00	104.15	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.44	200 °C; 5 h
PS-07-16	Sr-Glas	5.00	101.31	NH ₄ ⁺ NH ₂ COO ⁻	6.43	200 °C; 7 h

HMDS-Funktionalisierung. 2.00 g Glas werden in einem 100 mL Kolben mit Magnetrührer, aufgesetztem Rückflusskühler und Blasenähler vorgelegt, mit HMDS versetzt und unter den in Tabelle 5.12 aufgelisteten Bedingungen umgesetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 30 mL Toluol verdünnt. Der Feststoff wird durch Zentrifugieren mit ca. 4300 g für 5 min abgetrennt und fünfmal mit Toluol gewaschen. Anschließend erfolgt die Trocknung bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz.

Tabelle 5.12 Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen der Funktionalisierung von Ba- und Sr-Glas mit HMDS.

Probe	Glas	n _{HMDS} [mmol]	Bedingungen
PS-07-10	Ba-Glas	27.12	RT; 70 h
PS-07-19	Ba-Glas	27.98	126; 5 h
PS-07-11	Sr-Glas	26.75	RT; 70 h
PS-07-18	Sr-Glas	27.26	126; 5 h

N,N-Diethylaminopropyltrimethoxysilan-Funktionalisierung. In einem Kolben mit Magnetrührer, aufgesetztem Rückflusskühler und Blasenähler werden 20.00 g Feststoff in Toluol suspendiert. Unter Rühren wird *N,N*-AS hinzugefügt und unter den in Tabelle 5.13 angegebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Anschließend wird der Feststoff durch Zentrifugieren bei ca. 4300 g für 5 min abgetrennt und dreimal mit Toluol gewaschen. Der Feststoff wird bei der in Tabelle 5.13 angegebenen Temperatur und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Für PS-09-78 wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und anschließend der Feststoff bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 5.13 Ansatzgrößen und Bedingungen der Funktionalisierung mit *N,N*-AS.

Probe	Feststoff	V _{Toluol} [mL]	n _{N,N-AS} [mmol]	Bedingungen	Bemerkung
PS-08-99	Sr-Glas	47	0.15	110 °C; 5 h	Trocknung bei 50 °C
PS-09-40	OX 50	304	8.80	110 °C; 5 h	Trocknung bei 50 °C
PS-09-78	OX 50	304	8.53	RT; 30 min	Trocknung bei 100 °C

5.4.4 Sekundärfunktionalisierung

Im Kapitel 3.4 sind die einzelnen Methoden der Sekundärfunktionalisierungen mit verschiedenen Komponenten erläutert und schematisch kurz dargestellt.

K1-Methode – konsekutiv mit Aufarbeitung. Die Umsetzung von 20.00 g Sr-Glas mit den entsprechenden Komponenten erfolgt nacheinander nach erfolgter Reinigung und Trocknung bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz. Genauere Angaben zu den einzelnen Reaktionsschritten können in der Beschreibung der entsprechenden Primärfunktionalisierung

nachgelesen werden. Ansatzgrößen und Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.16 zusammengefasst.

K2-Methode – konsekutiv ohne Aufarbeitung. In einem 250 mL Kolben mit Magnetrührer, aufgesetztem Rückflusskühler und Blasenähler werden 20.00 g Sr-Glas in Toluol suspendiert. Komponente 1 wird hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 2.5 h unter Rückfluss umgesetzt. Anschließend wird Komponente 2 hinzugegeben und für weiterer 2.5 h unter Rückfluss gekocht. Durch Zentrifugieren mit ca. 2100 g für 2 min wird der Feststoff abgetrennt, dreimal mit Toluol gewaschen und anschließend bei 50 °C und 20 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Erfolgt eine Umsetzung mit einem Bisepoxid, so wird der Feststoff zusätzlich in einem Soxhlet-Extraktor mit Toluol für 3 h vor der Trocknung gereinigt. In Tabelle 5.14 sind die entsprechenden Ansatzgrößen zusammengestellt.

Tabelle 5.14 Ansatzgrößen von sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern nach K2-Methode.

Probe	V _{Toluol} [mL]	Komponente 1	n _{M1} [mmol]	Komponente 2	n _{M2} [mmol]
PS-08-09	46	Glymo	7.34	HMDS	47.92
PS-08-21	100	Glymo	7.44	Uvacure	79.56
PS-09-26	46	Glymo	7.75	N,N-AS	0.15
PS-09-23	46	N,N-AS	0.15	Glymo	7.41

S-Methode – simultan. In einem 250 mL Kolben mit Magnetrührer, aufgesetztem Rückflusskühler und Blasenähler werden 20.00 g Sr-Glas vorgelegt und in Toluol suspendiert. Anschließend werden beide Komponenten gleichzeitig hinzugefügt und für 5 h unter Rückfluss umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für die K2-Methode. Ansatzgrößen sind in Tabelle 5.15 zusammengestellt.

Tabelle 5.15 Ansatzgrößen von sekundärfunktionalisierten Sr-Gläsern nach der S-Methode.

Probe	V _{Toluol} [mL]	Komponente 1	n _{M1} [mmol]	Komponente 2	n _{M2} [mmol]
PS-08-08	46	Glymo	7.39	HMDS	9.94
PS-08-20	100	Glymo	7.48	Uvacure	79.36
PS-08-86	46	Glymo	7.54	N,N-AS	0.04

5.4.5 Tertiärfunktionalisierung

Bei der Tertiärfunktionalisierung von Sr-Glas finden nur die K1 und die K2-Methode Anwendung. In Kapitel 3.5 sind die beiden Methoden mit verschiedenen Komponenten erläutert und schematisch dargestellt. Die Vorschriften orientieren sich an den Beschreibungen der Sekundärfunktionalisierung. Die Reaktionen erfolgen bei 110 °C. Für die K1-Methode wird eine Reaktionsdauer von 5 h je Umsetzungsschritt gewählt, während bei der K2-Methode die nächste Komponente jeweils nach 2.5 h zum Reaktionsgemisch hinzugefügt wird.

Tabelle 5.16 Ansatzgrößen, Reihenfolge und Reaktionsbedingungen der sekundärfunktionalisierten Sr-Glasproben nach der K1-Methode.

Probe	Funktionalisierung 1				Funktionalisierung 2				Bemerkung
	Komponente (K1)	n _{K1} [mmol]	V _{Toluol} [mL]	Bedingungen	Komponente (K2)	n _{K2} [mmol]	V _{Toluol} [mL]	Bedingungen	
PS-07-39	PDMS	28.80	0	150 °C; 3 h	Glymo	6.72	46	110 °C; 5 h	
PS-08-05	HMDS	48.04	30	110 °C; 5 h	Glymo	7.44	46	110 °C; 5 h	
PS-08-07	Glymo	7.44	46	110 °C; 5 h	HMDS	48.06	30	110 °C; 5 h	
PS-08-17	Glymo	7.44	46	110 °C; 5 h	Uvacure	80.99	100	110 °C; 5 h	
PS-08-19	Uvacure	80.29	100	110 °C; 5 h	Glymo	6.95	46	110 °C; 5 h	Extraktion nach 2. Umsetzung
PS-08-37	Glymo	7.42	46	110 °C; 5 h	Silbione	84.61	100	110 °C; 5 h	
PS-08-55	Glymo	7.46	46	110 °C; 5 h	<i>N,N</i> -AS	0.04	46	110 °C; 5 h	
PS-09-58	Glymo	7.46	46	110 °C; 5 h	<i>N,N</i> -AS	0.07	46	110 °C; 5 h	
PS-08-54	Glymo	7.38	46	110 °C; 5 h	<i>N,N</i> -AS	0.15	46	110 °C; 5 h	
PS-08-60	Glymo	7.38	46	110 °C; 5 h	<i>N,N</i> -AS	0.22	46	110 °C; 5 h	
PS-08-40	Glymo	7.42	46	110 °C; 5 h	<i>N,N</i> -AS	0.73	46	110 °C; 5 h	
PS-08-70	<i>N,N</i> -AS	0.16	46	110 °C; 5 h	Glymo	7.42	46	110 °C; 5 h	

Tabelle 5.17 Ansatzgrößen von tertiärfunktionalisierten Sr-Glasproben nach der K1-Methode.

Probe	Funktionalisierung 1			Funktionalisierung 2			Funktionalisierung 3		
	Komponente (K1)	n _{K1} [mmol]	V _{Toluol} [mL]	Komponente (K2)	n _{K2} [mmol]	V _{Toluol} [mL]	Komponente (K3)	n _{K3} [mmol]	V _{Toluol} [mL]
PS-08-59	Glymo	7.46	46	<i>N,N</i> -AS	0.04	46	Uvacure	79.99	100
PS-08-61	Glymo	7.46	46	<i>N,N</i> -AS	0.07	46	Uvacure	79.48	100
PS-08-39	Glymo	7.42	56	<i>N,N</i> -AS	0.14	46	Uvacure	80.48	100
PS-08-41	Glymo	7.42	56	<i>N,N</i> -AS	0.73	46	Uvacure	84.85	100
PS-08-57	Glymo	7.38	46	<i>N,N</i> -AS	0.15	46	Silbione	78.80	100
PS-08-43	Glymo	7.44	46	Uvacure	84.57	100	<i>N,N</i> -AS	0.15	46
PS-08-44	Glymo	7.44	46	Uvacure	84.57	100	<i>N,N</i> -AS	0.76	46
PS-08-56	Glymo	7.34	46	Silbione	79.08	100	<i>N,N</i> -AS	0.14	46
PS-08-73	<i>N,N</i> -AS	0.16	46	Glymo	7.42	46	Uvacure	79.34	100
PS-08-74	<i>N,N</i> -AS	0.16	46	Glymo	7.42	46	Silbione	79.51	100

Tabelle 5.18 Ansatzgrößen von tertiärfunktionalisierten Sr-Glasproben nach der K2-Methode.

Probe	Funktionalisierung 1			Funktionalisierung 2			Funktionalisierung 3		
	Komponente (K1)	n _{K1} [mmol]	V _{Toluol} [mL]	Komponente (K2)	n _{K2} [mmol]	V _{Toluol} [mL]	Komponente (K3)	n _{K3} [mmol]	V _{Toluol} [mL]
PS-09-19	<i>N,N</i> -AS	0.15	46	Glymo	7.34	+0	Uvacure	79.28	+54
PS-09-25	Glymo	7.41	46	<i>N,N</i> -AS	0.15	+0	Uvacure	79.63	+54

6 Anhang

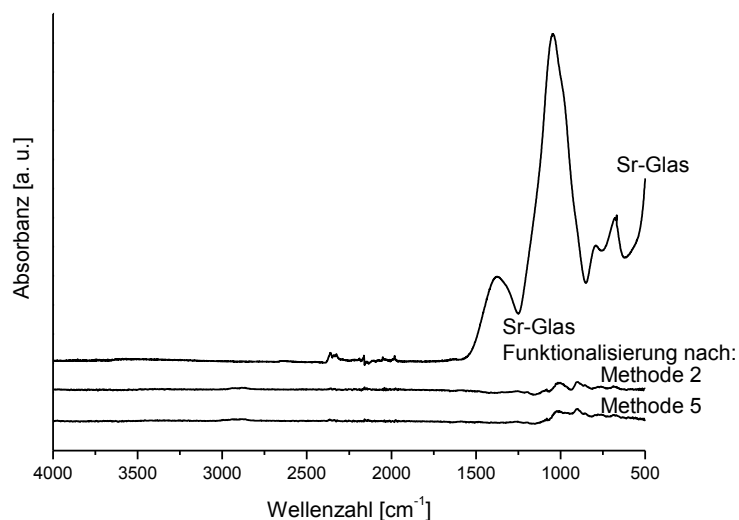


Abbildung 6.1 FTIR-ATR-Spektren vom Ausgangsmaterial Sr-Glas und nach Methode 2 und 5 Glymo funktionalisierten Sr-Gläsern.

Die FTIR-ATR-Spektren der nach Methode 2 und 5 Glymo-funktionalisierten Sr-Gläser weisen keine Signale der Funktionalisierungskomponente auf. Die Signale bei ca. 1000 cm⁻¹ stammen vom Sr-Glas.

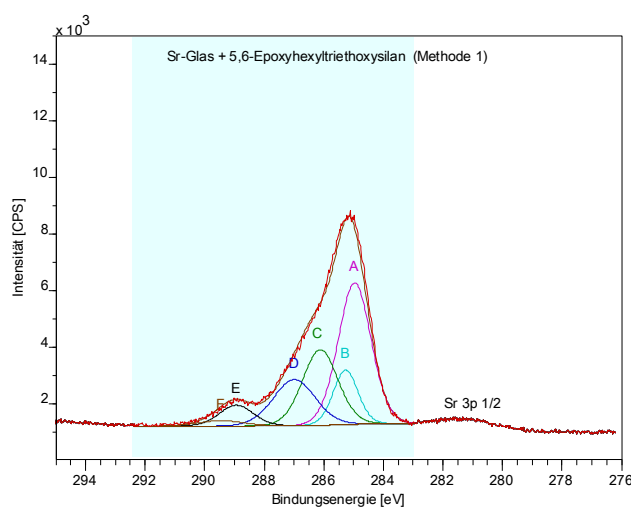


Abbildung 6.2 C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von Sr-Glas funktionalisiert mit 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan.

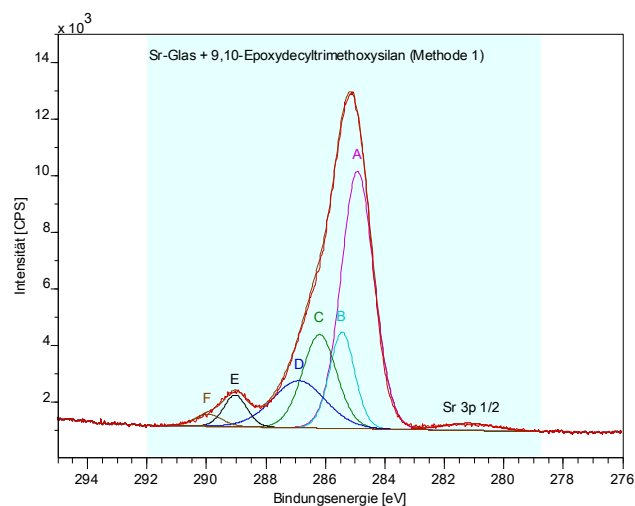


Abbildung 6.3

C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von Sr-Glas funktionalisiert mit 9,10-Epoxydecyltrimethoxysilan.

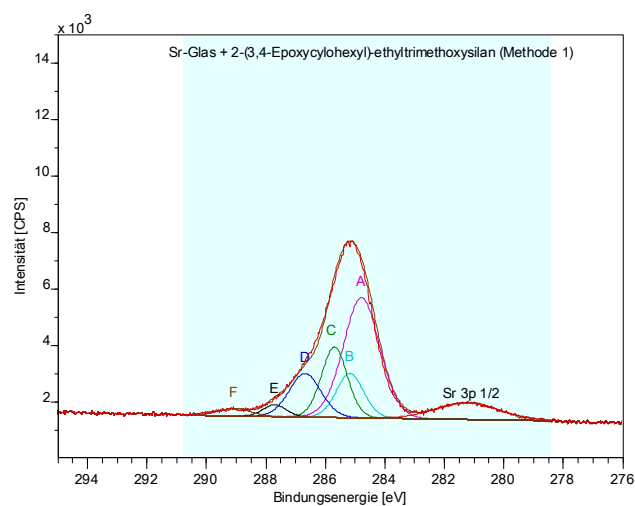


Abbildung 6.4

C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von Sr-Glas funktionalisiert mit 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan.

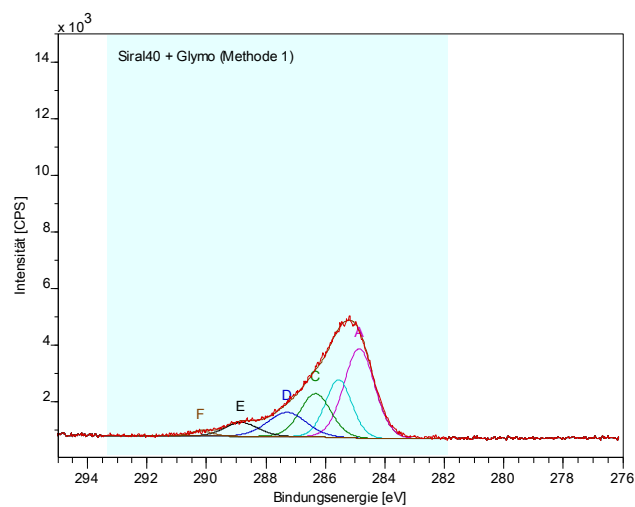


Abbildung 6.5

C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von Glymo-funktionalisiertem SIRAL 40.

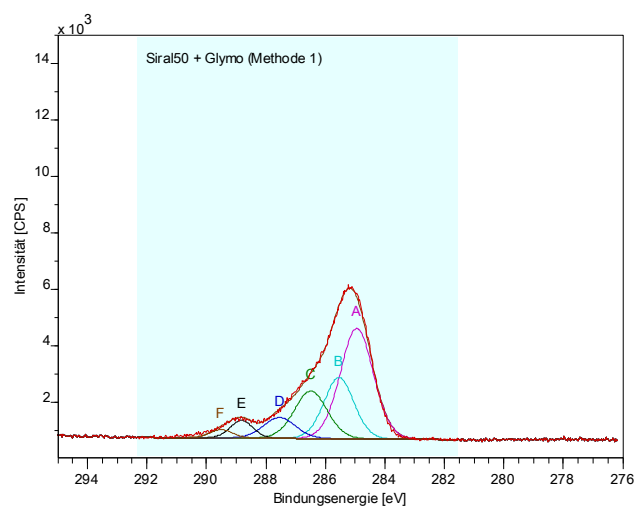


Abbildung 6.6 C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von Glymo-funktionalisiertem SIRAL 50.

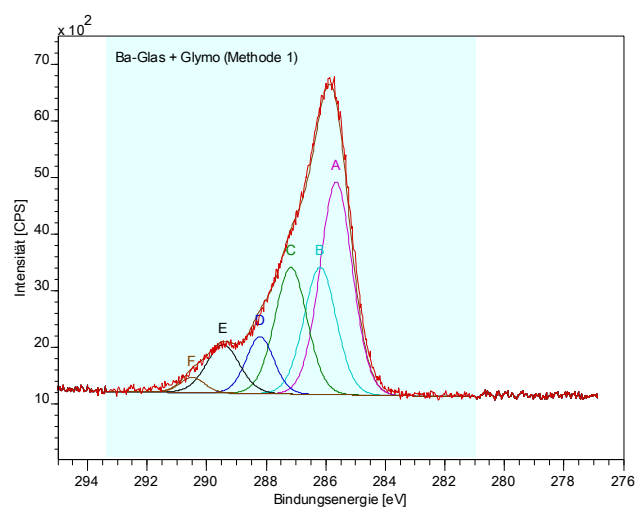


Abbildung 6.7 C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von Glymo-funktionalisiertem Ba-Glas.

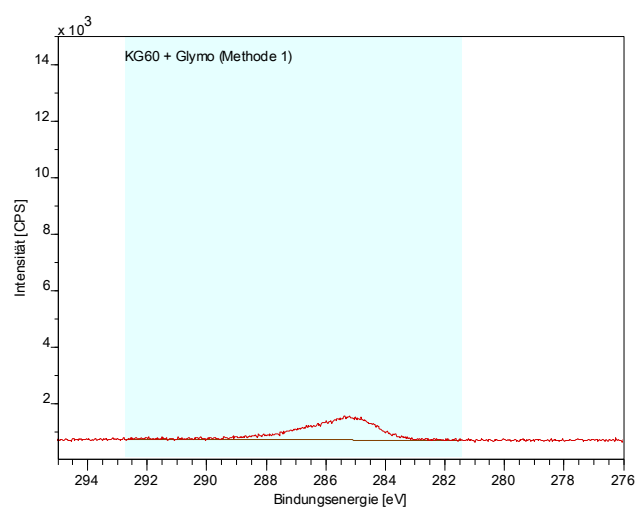


Abbildung 6.8 C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von Glymo-funktionalisiertem KG 60.

Eine Zerlegung des C-1s-Spektrums ist wegen einer zu geringen Intensität des C-1s-Signals nicht möglich.

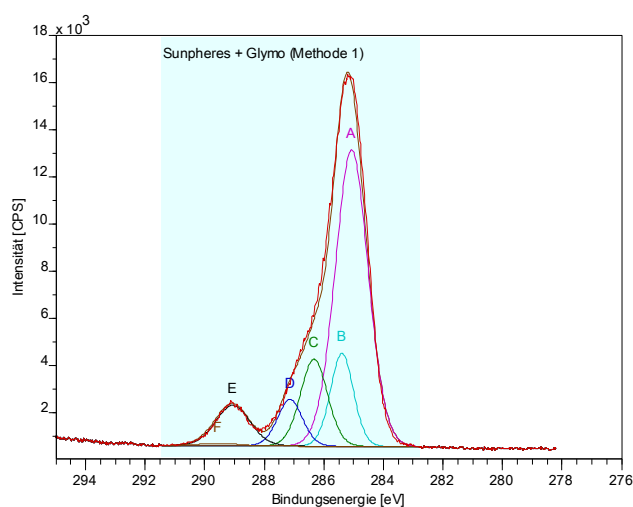


Abbildung 6.9 C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von Glymo-funktionalisiertem Sunpheres.

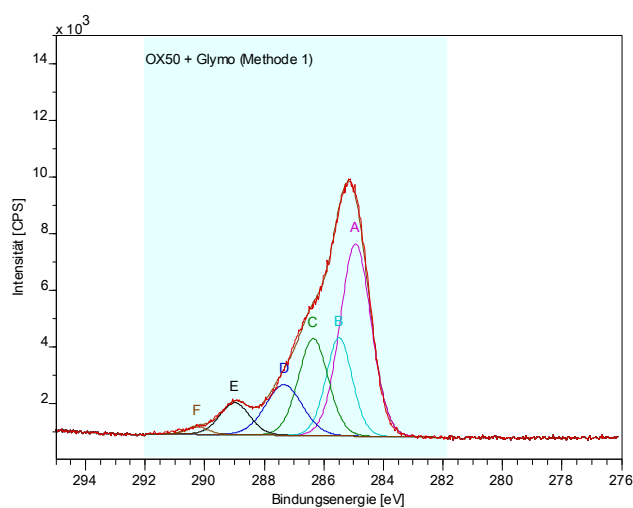


Abbildung 6.10 C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von Glymo-funktionalisiertem OX 50.

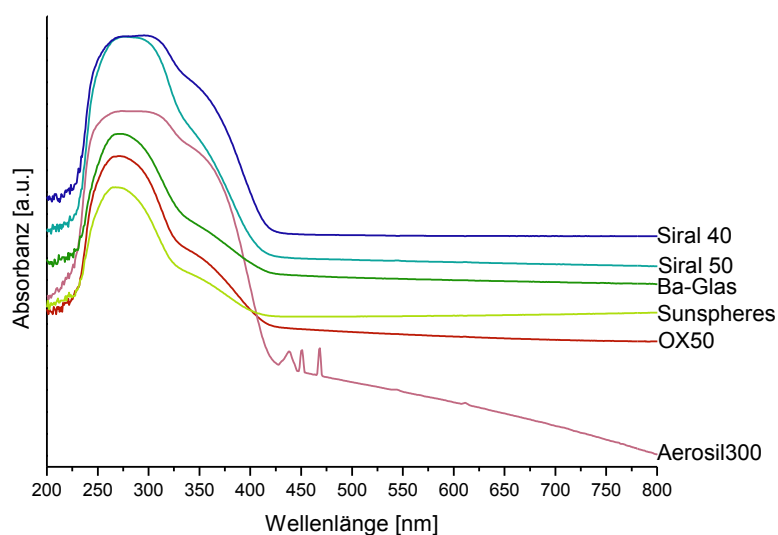


Abbildung 6.11 UV/Vis-Absorptionsspektren vermessen in Reflexion verschiedener NBP behandelter Oberflächen.

Die Absorptionsbande bei ca. 270 nm bis 300 nm in den UV/Vis-Absorptionsspektren der NBP behandelten Oberflächen stammt von adsorbiertem NBP. Im Spektrum des Aerosil® 300 sind außerdem Absorptionsbanden bei 438 nm, 450 nm und 468 nm zu beobachten, was auf Artefakte der Lampe zurückzuführen ist und das Ergebnis nicht beeinflusst.

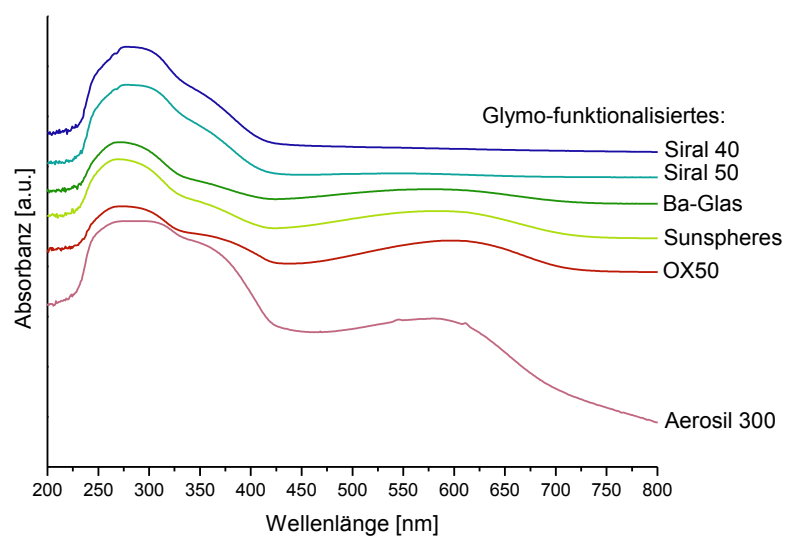


Abbildung 6.12 UV/Vis-Absorptionsspektren vermessen in Reflexion verschiedener Glymo-funktionalisierter Oberflächen nach der Behandlung mit NBP.

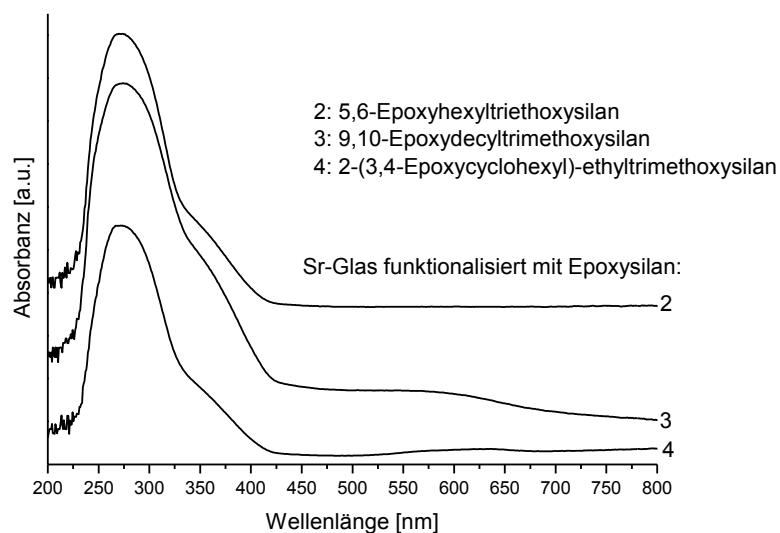


Abbildung 6.13 UV/Vis-Absorptionsspektren vermessen in Reflexion von mit verschiedenen Epoxysilanen funktionalisiertem Sr-Glas nach der Behandlung mit NBP.

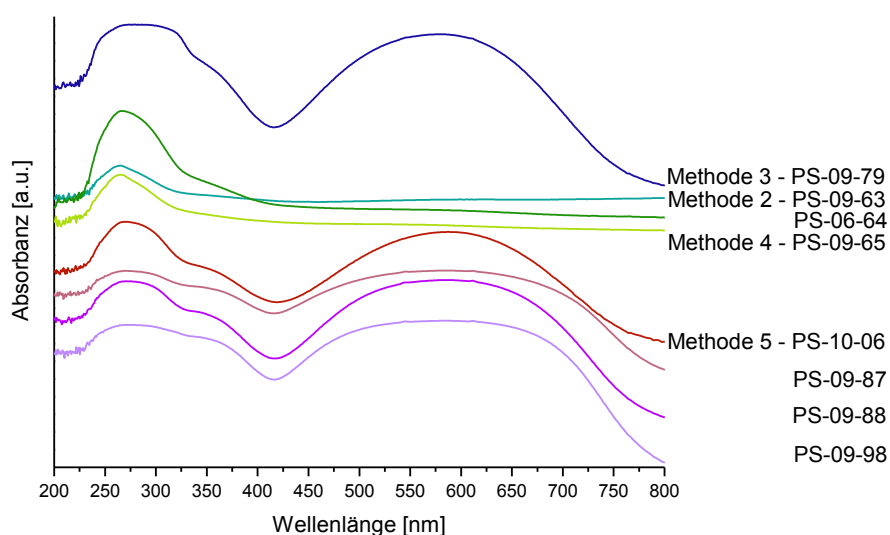


Abbildung 6.14 UV/Vis-Absorptionsspektren vermessen in Reflexion von nach verschiedenen Methoden Glymo-funktionalisiertem Sr-Glas nach der Behandlung mit NBP.

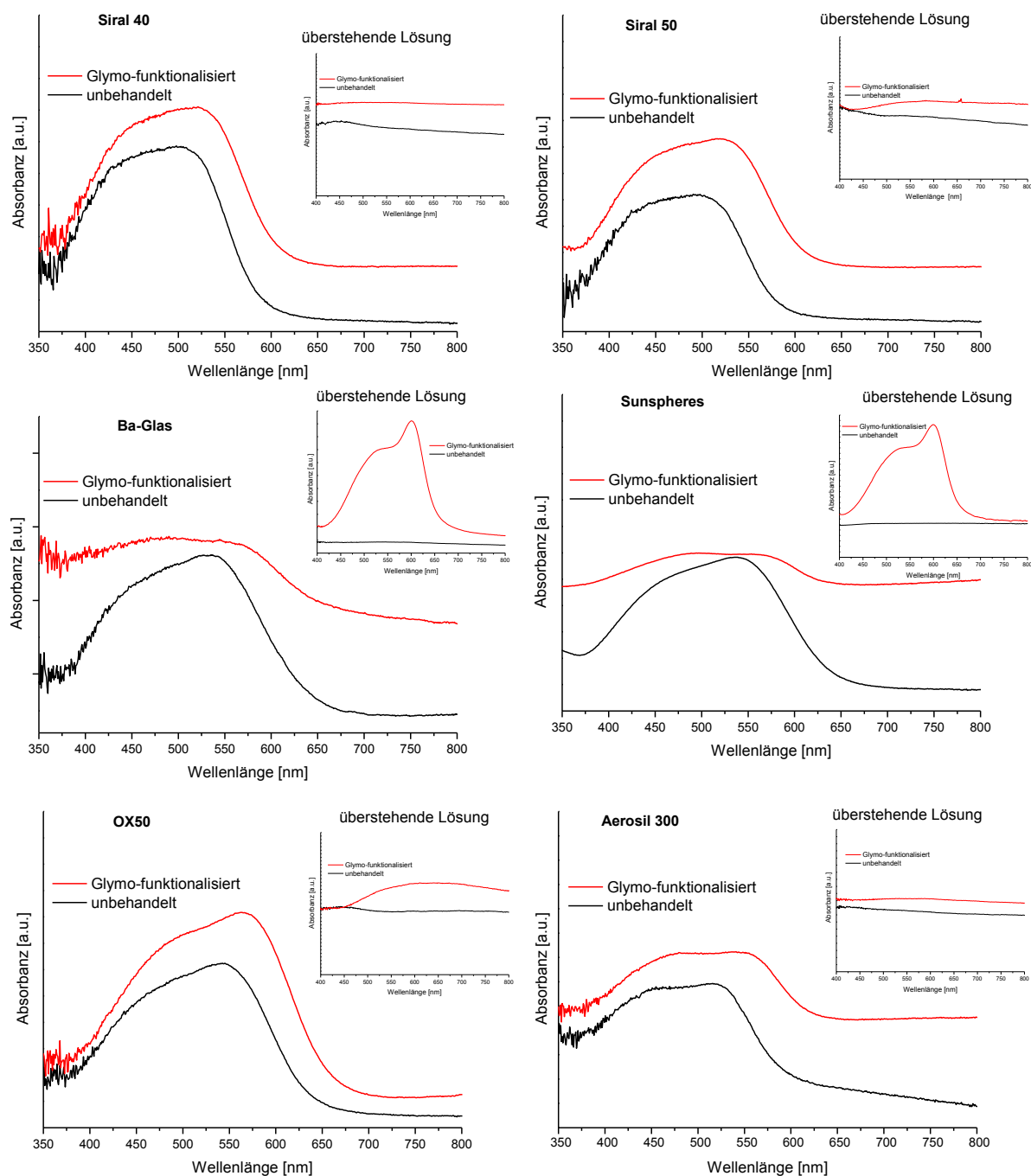


Abbildung 6.15 UV/Vis-Absorptionsspektren der Ausgangsmaterialien und entsprechenden Glymo-funktionalisierten Proben SIRAL 40, SIRAL 50, Ba-Glas, Sunspheres, OX 50 und Aerosil® 300 beladen mit $\text{Fe(phen)}_2(\text{CN})_2$ und Vergleich der entsprechenden UV/Vis-Absorptionsspektren der überstehenden Lösungen.

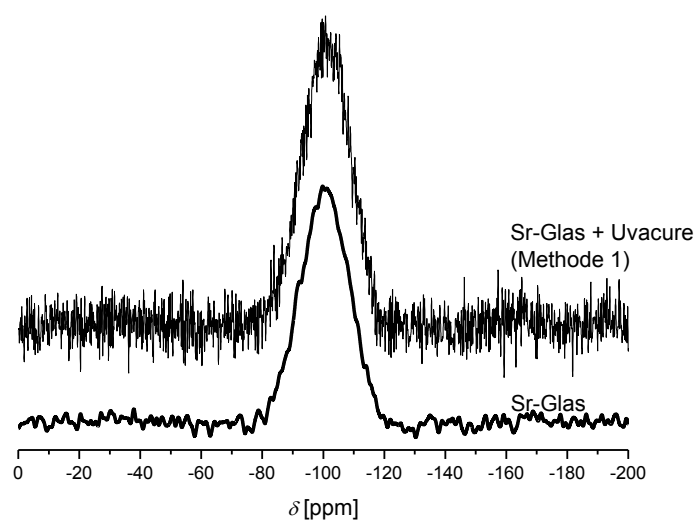


Abbildung 6.16 $^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren von Sr-Glas und einem mit Bisepoxid Uvacure funktionalisierten Sr-Glas.

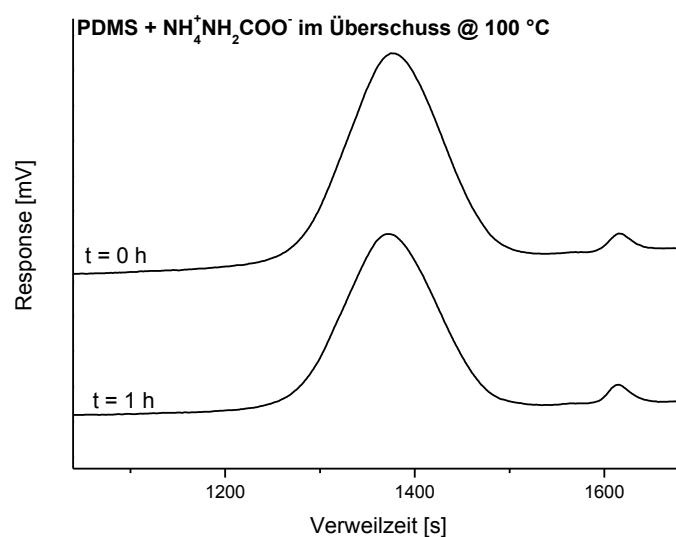


Abbildung 6.17 GP-Chromatogramm von PDMS umgesetzt mit Ammoniumcarbamat im Überschuss bei 100 °C.

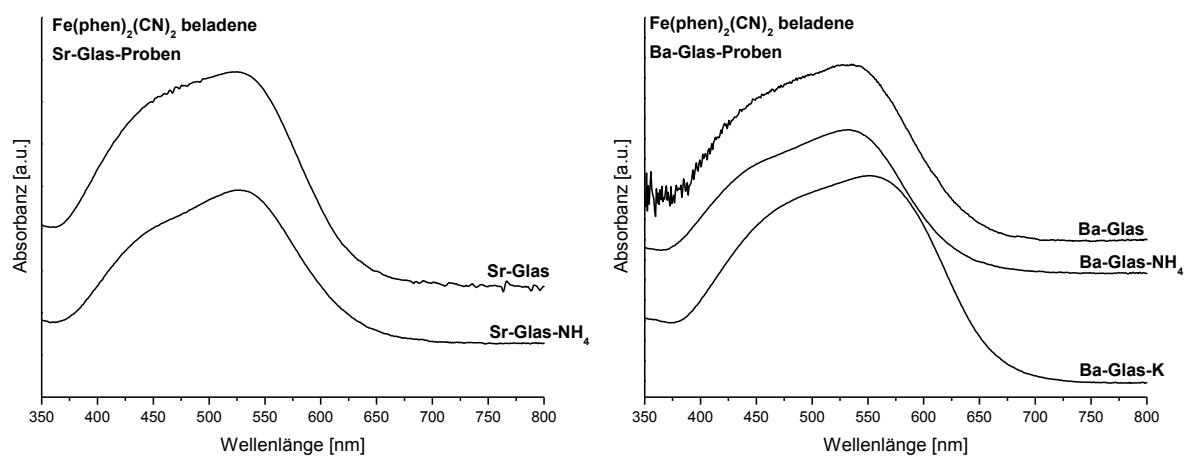


Abbildung 6.18 UV/Vis-Absorptionsspektren von Ba- und Sr-Glas-Proben beladen mit dem Sondenmolekül $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$.

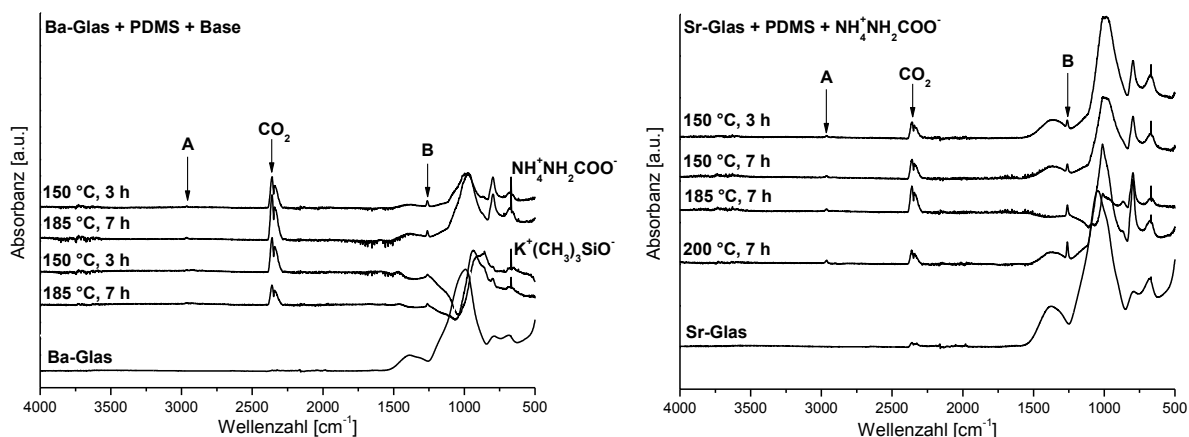


Abbildung 6.19 FTIR-ATR-Spektren der PDMS-funktionalisierten Ba- und Sr-Gläser.

In den FTIR-ATR-Spektren der PDMS-funktionalisierten Ba- und Sr-Gläser sind erste Indizien einer erfolgten Funktionalisierung erkennbar. Das Signal A bei 2962 cm^{-1} deutet auf C-H-Valenzschwingungen hin und das Signal B bei 1262 cm^{-1} auf die symmetrische C-H-Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppe einer Si- CH_3 -Einheit.^[191]

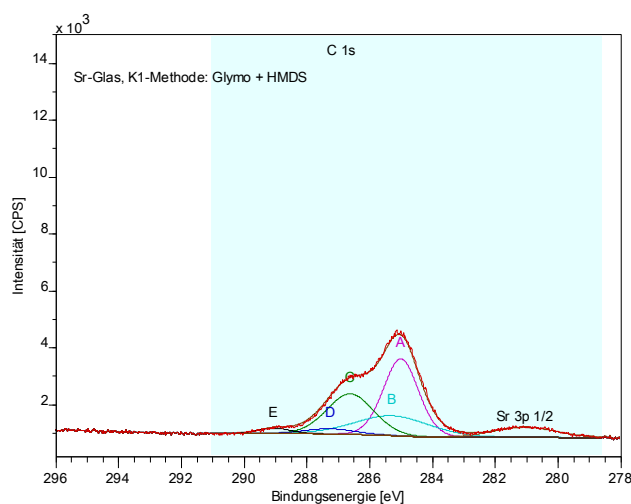


Abbildung 6.20 C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von sekundärfunktionalisiertem Sr-Glas nach der K1-Methode mit Glymo und HMDS.

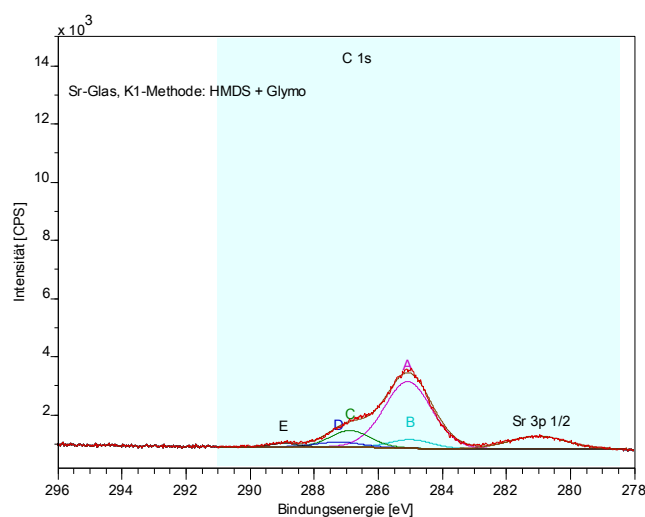


Abbildung 6.21 C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von sekundärfunktionalisiertem Sr-Glas nach der K1-Methode mit HMDS und Glymo.

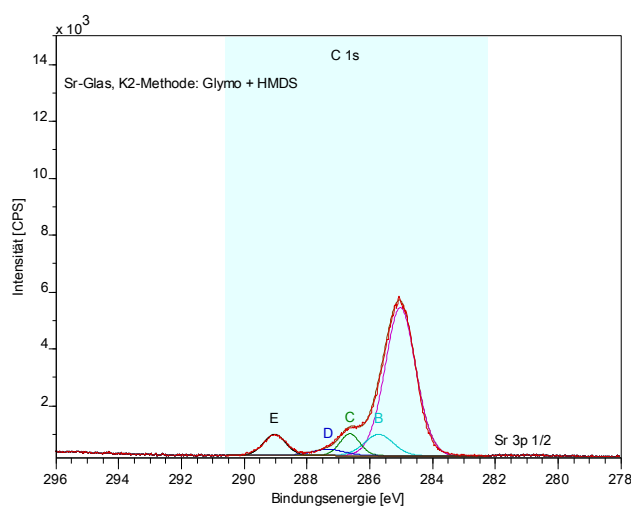


Abbildung 6.22 C-1s-Spektrum der XPS-Untersuchungen von sekundärfunktionalisiertem Sr-Glas nach der K2-Methode mit Glymo und HMDS.

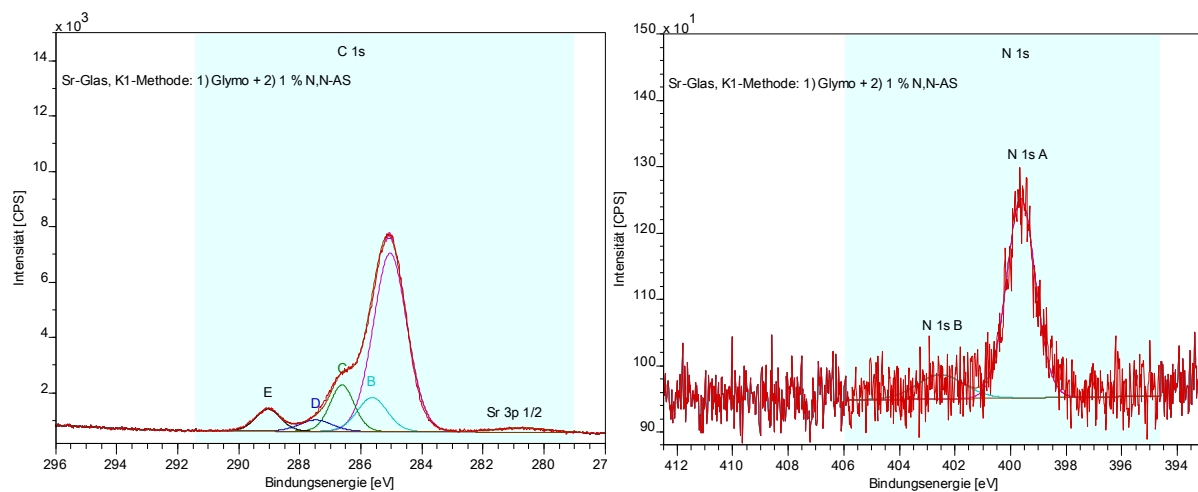


Abbildung 6.23 C-1s- und N-1s-Spektren der XPS-Untersuchungen von sekundärfunktionalisierte Sr-Glas nach der K1-Methode mit Glymo und 1 % *N,N*-AS.

7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Schürmann *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [2] A. Kalweit, C. Paul, S. Peters, R. Wallbaum *Handbuch für technisches Produktdesign*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [3] (a) <http://www.voelkl.com/de/ski-de/alpine/racing/racetiger-sl-racing-powerswitch.html>, Stand: 15.06.2011. (b) <http://www.snow-online.de/ski-technologie/Voelkl/Power-Construction-Powered-by-Carbon.html>; Stand: 07.07.2012.
- [4] (a) http://www.volkswagen.de/vwcms/master_public/virtualmaster/de3/modelle/golf/golf/highlights/design.html, Stand: 15.06.2011. (b) M. Tötze Untersuchungen zu Recycling von kohlefaserverstärkten Kunststoffen (CFK) durch Depolymerisation im Metallbad, Weißensee Verlag, Berlin, 2005.
- [5] http://www.ivoclarvivadent.de/content/products/detail.aspx?id=prd_t1_1230322010&product=Tetric%20EvoCeram, Stand: 15.06.2011, Broschüre: Tetric EvoCream.
- [6] W. J. Work, K. Horie, M. Hess, R. F. T. Stepto *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 1985–2007.
- [7] J. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R. F. T. Stepto *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 1801–1829.
- [8] N. Moszner, S. Klapdohr *Int. J. of Nanotechnology* **2004**, 1, 130–156.
- [9] N. Ilie, K.-H. Kunzelmann, R. Hickel *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* **2005**, 60, 321–334.
- [10] N. Moszner, U. Salz *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, 292, 245–271.
- [11] S. Klapdohr, N. Moszner *Monatsh. Chem.* **2005**, 136, 21–45.
- [12] N. Moszner, U. Salzer *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 535–576.
- [13] S. Prause, S. Spange, H. Barthel *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 364–371.
- [14] M. Chaimberg, R. Parnas, Y. Cohen *J. App. Polym. Sci.* **1989**, 37, 2921–2931.
- [15] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserré, J. J. Benattar *Langmuir* 1991, 7, 1647–1651.
- [16] B. R. Guidotti, E. Herzog, F. Bangerter, W. R. Caseri, U. W. Suter *J. Colloid. Interface Sci.* **1997**, 191, 209–215.
- [17] C. M. Halliwell, A. E. G. Cass *Anal. Chem.* **2001**, 73, 2476–2483.
- [18] T. Meyer, S. Spange, S. Hesse, C. Jäger, C. Bellmann *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 725–732.
- [19] P. Judeinstein, C. Sanchez *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511–525.

- [20] C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 35–44.
- [21] P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Bertani *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1672–1679.
- [22] M. Darbandi, T. Nann *Chem. Commun.* **2006**, 7, 776–778.
- [23] T. Nann, P. Mulvaney *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5393–5396.
- [24] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. van Blaaderen *Langmuir* **2003**, 19, 6693–6700.
- [25] H. Ow, D. R. Larson, M. Srivastava, B. A. Baird, W. W. Webb, U. Wiesner *Nano Lett.* **2005**, 5, 113–117.
- [26] http://www.mpip-mainz.mpg.de/~jonas/Master_Surf_Chem/lecture_IntroSurfChem_1a.pdf, Stand: 07.07.2012.
- [27] <http://view.stern.de/de/picture/124018/Auge-Holz-Maserung-HolzAuge-Braun-People-510x510.jpg>, Stand: 07.07.2012.
- [28] Z. Cerman, A. K. Stosch, W. Barthlott *Biol. Unserer Zeit* **2004**, 34, 5, 290–296.
- [29] Römpp-Lexikon online: <http://www.roempp.com/prod/>, Stand: 07.07.2012.
- [30] A. Solga, Z. Cerman, B. F. Striffler, M. Spaeth, W. Barthlott *Bioinspir. Biomim.* **2007**, 2, S126–S134.
- [31] S. Herminghaus *Europhys. Lett.* **2000**, 52, 165–170.
- [32] K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott *Soft Matter* **2008**, 4, 1943–1963
- [33] <http://www.allmystery.de/dateien/it60549,1266265298,Lotusblatt.jpg>, Stand: 07.07.2012.
- [34] S. Spange *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 781–849.
- [35] H.-P. Boehm, M. Schneider, F. Arendt *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 320, 43–53.
- [36] R. R. Rye, G. C. Nelson, M. T. Dugger *Langmuir* **1997**, 13, 2965–2972.
- [37] K. Albert, E. Bayer *J. Chromatogr. A* **1991**, 544, 345–370.
- [38] S. T. Tavener, J. H. Clark, G. W. Gray, P. A. Heath, D. J. Macquarrie *Chem. Commun.* **1997**, 12, 1147–1148.
- [39] H.-P. Boehm, M. Schneider *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 301, 326–335.
- [40] L. Yu-Fu, X. Yong-Xia, X. Dong-Peng, L. Guang-Liang *J. Polym. Sci.* **1981**, 19, 3069–3079.
- [41] J. Blümel *Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2112–2113.
- [42] P. Van Der Voort, E. F. Vansant *J. Liq. Chrom. & Technol.* **1996**, 19, 2723–2752.
- [43] S. Prause, S. Spange *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5734–5741.
- [44] (a) O. Prucker, J. Rühle *Langmuir* **1998**, 14, 6893–6898. (b) O. Prucker, J. Rühle *Macromolecules* **1998**, 31, 592–601. (c) O. Prucker, J. Rühle *Macromolecules* **1998**, 31, 602–613.
- [45] S. Spange, D. Keutel, F. Simon *J. Chem. Phys.* **1992**, 89, 1615–1622.

- [46] A. F. Hollemann, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [47] S. Spange, E. Vilsmeier, Y. Zimmermann *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6417–6428.
- [48] http://www.sasolgermany.de/silica_aluminas.html, Stand: 07.07.2012.
- [49] S. Eulig, M. O`Condor, H. B. Boehm *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *464*, 80–98.
- [50] http://www.schott.com/epackaging/english/download/schott_db_dental_materials_rz_d_2010_06_16.pdf, Stand: 07.07.2012.
- [51] J. Engelbrecht, T. Panther DE 102005053705A1, **2007**.
- [52] Sicherheitsdatenblatt: <http://www.carl-roth.de/jsp/de-de/sdpdf/CN47.PDF>, Stand: 07.07.2012.
- [53] Sicherheitsdatenblatt: <http://www.suncolorcorp.com/pdfs/Sunspheres%20200Nm%2010-24-11.pdf>, Stand: 07.07.2012.
- [54] <http://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1709&lang=de>, Stand: 07.07.2012.
- [55] <http://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=2467&lang=de.jsp>, Stand: 07.07.2012.
- [56] C. Chizallet, H. Petitjean, G. Costentin, H. Lauron-Pernot, J. Maquet, C. Bonhomme, M. Che *J. Catal.* **2009**, *268*, 175–179.
- [57] P. Yuan, P. D. Southon, Z. Liu, M. E. R. Green, J. M. Hook, S. J. Antill, C. J. Kepert *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15742–15751.
- [58] C. Carteret, A. Burneau *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1747–1755.
- [59] M. L. Hair, W. Hertl *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1965–1969.
- [60] F. Wolf, W. Heyer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *488*, 235–240.
- [61] B. Y. Ahn, S. I. Seok, N. C. Pramanik, H. Kim, S.-I. Hong *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 138–142.
- [62] S. Khabuanchalad, J. Wittayakun, R. J. Lobo-Lapidus, S. Stoll, R. D. Britt, B. C. Gates *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17212–17221.
- [63] Y. Li, X. S. Sun *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 1847–1855.
- [64] M. J. Roberts, G. A. Lindsay, W. N. Herman, K. J. Wynne *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11202–11203.
- [65] J. H. Clark, D. J. Macquarrie *Chem. Commun.* **1998**, *8*, 853–860.
- [66] D. W. Sindorf, G. E. Maciel *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3767–3776.
- [67] D. M. Gara, D. A. Loy *Polym. Prepr.* **2001**, *41*, 184–185.

- [68] M. Brand, A. Frings, P. Jenker, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkiewicz, J. Schram *Z. Naturforsch.* **1999**, 54 b, 155–164.
- [69] H. Jung, R. Kulkarni, C. P. Collier *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12096–12097.
- [70] J. Chen, M. D. Soucek *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 505–520.
- [71] (a) B. A. Morrow, I. A. Cody *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 1995–1998. (b) B. A. Morrow, I. A. Cody *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 1998–2004.
- [72] C. J. Brinker, G. W. Scherer *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, **1990**.
- [73] H. K. Schmidt *Chemie unserer Zeit* **2001**, 35, 176–184.
- [74] M. A. Aegerter, R. Almeida, A. Soutar, K. Tadanaga, H. Yang, T. Watanabe *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, 47, 203–206.
- [75] G. Schottner *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3422–3435.
- [76] S. Sakka *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, 46, 241–249.
- [77] B. M. Novak, C. Davies *Macromolecules* **1991**, 24, 5481–5483.
- [78] S. M. De Paul, J. W. Zwanziger, R. Ulrich, U. Wiesner, H. W. Spiess *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5727–5736.
- [79] M. Popall, J. Kappel, M. Pilz, J. Schulz, G. Feyder *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 2, 157–160.
- [80] L. Chu, M. W. Daniels, L. F. Francis *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2577–2582.
- [81] (a) S. Wu, M. T. Sears, M. D. Soucek, W. J. Simonsick *Polymer* **1999**, 40, 5675–5686. (b) S. Wu, M. T. Sears, M. D. Soucek *Prog. Org. Coat.* **1999**, 36, 89–101.
- [82] P. Schickert, K. Rühlmann *Acta Polymer* **1987**, 38, 562–566.
- [83] J. H. Gaul, T. M. Carr *Spectrosc. Lett.* **1983**, 16, 651–671.
- [84] S. Hayase, T. Ito, S. Suzuki, M. Wada *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1981**, 19, 2185–2194.
- [85] (a) Y.-L. Liu, C.-Y. Hsu, M.-L. Wang., H.-S. Chen *Nanotechnology* **2003**, 14, 813–819. (b) Y.-L. Liu, S.-H. Li *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1392–1395. (c) Y.-L. Liu, C.-S. Liu, C.-I Cho, M.-J. Hwu *Nanotechnology* **2007**, 18, 225701. (d) Y.-L. Liu, S.-C. Chen, C.-S. Liu *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 4161–4167.
- [86] G. Ragosta, M. Abbate, P. Musto, G. Scarinzi, L. Mascia *Polymer* **2005**, 46, 10506–10516.
- [87] G. Odian *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, INC. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1991**.

- [88] B. Falk, M. R. Zonca, JR., J. V. Crivello *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2504–2519.
- [89] I. T. Smith *Polymer* **1961**, *2*, 95–108.
- [90] D. J. Brunelle *Ring-Opening Polymerization – Mechanisms, Catalysis, Structure, Utility*, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, Barcelona, **1993**.
- [91] R. T. Morrison, R. N. Boyd *Lehrbuch der Organischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1986**.
- [92] V. M. Litvonov, H. Barthel, J. Weis *Macromolecules* **2002**, *35*, 4356–4364.
- [93] G. Berrod, A. Vidal, E. Papirer, J. B. Donnet *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 833–845.
- [94] S. Al-Maawali, J. E. Bemis, B. B. Akhremitchev, R. Leecharoen, B. G. Janesko, G. C. Walker *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3965–3971.
- [95] (a) K. G. Marinova, D. Christova, S. Tcholakova, E. Efremov, N. D. Denkov *Langmuir* **2005**, *21*, 11729–11737. (b) K. G. Marinova, N. D. Denkov, P. Branlard, Y. Giraud, M. Deruelle *Langmuir* **2002**, *18*, 3399–3403. (c) K. G. Marinova, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Deruelle *Langmuir* **2002**, *18*, 8761–8769.
- [96] M. I. Aranguren, E. Mora, C. W. Macosko *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *195*, 329–337.
- [97] P. Levresse, D. L. Feke, I. Manas-Zloczower *Polymer* **1998**, *39*, 3919–3924.
- [98] G. Berrod, A. Vidal, E. Papirer, J. B. Donnet *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23*, 2579–2590.
- [99] E. Jenckel, B. Rumbach *Z. Elektrochem.* **1951**, *55*, 612–618.
- [100] A. Khalif, E. Papirer, H. Balard, H. Barthel, M. Heinemann *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *184*, 586–593.
- [101] R. Jordan, K. Graf, H. Riegler, K. K. Unger *Chem. Commun.* **1996**, 1025–1026.
- [102] O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühe, W. Knoll, C. W. Frank *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8766–8770.
- [103] N. Fery, R. Hoene, K. Hamann *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 359–360.
- [104] R. Laible, K. Hamann *Angew. Makromol. Chem.* **1975**, *48*, 97–133.
- [105] E. Dietz, N. Fery, K. Hamann *Angew. Makromol. Chem.* **1974**, *35*, 115–129.
- [106] A. Saxena, S. Rajarama, M. Leatherman *Macromolecules* **2007**, *40*, 752–755.
- [107] M. Cypryk, K. Kázmierski, W. Fortuniak, J. Chojnowski *Macromolecules* **2000**, *33*, 1536–1545.
- [108] D. T. Hurd, R. C. Osthoff, M. L. Corrin *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 249–252.
- [109] M. Mazurek, M. Scibiorek, J. Chojnowski, B. G. Zavin, A. A. Zhdanov *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 57–69.

- [110] (a) J. Chojnowski, M. Mazurek *Makromol. Chem.* **1975**, 176, 2999–3023. (b) M. Mazurek, J. Chojnowski *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 1005–1017.
- [111] D. Heusser *J. Chromatog.* **1968**, 33, 62–69.
- [112] (a) K. Jones *J. Chromatog.* **1987**, 392, 1–10. (b) K. Jones *J. Chromatog.* **1987**, 392, 11–16.
- [113] K. Rose *Surf. Coating. Int. B Coating Trans.* **2003**, 86, B4, 247–285.
- [114] T. Klabunde *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **2001**.
- [115] W. J. Bailey US 4,387,215, **1983**.
- [116] M. Metzger *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2004**.
- [117] R. F. Brady *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1992**, C32, 135–181.
- [118] H. G. Elias *Makromoleküle – Band 1 Grundlagen*, Hüthig & Wepf, Basel, Heidelberg, New York, **1990**.
- [119] S. Haukka, A. Root *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1695–1703.
- [120] Q. W. Yuan, J. E. Mark *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 206–220.
- [121] T. I. Suratwala, M. L. Hanna, E. L. Miller, P. K. Whitman, I. M. Thomas, P. R. Ehrmann, R. S. Maxwell, A. K. Burnham *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 316, 349–363.
- [122] P. Jiang, Y. Shi, P. Liu, Y. Cai *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, 45, 2947–2958.
- [123] J. Wu, H.-G. Xia *Green Chem.* **2005**, 7, 708–710.
- [124] J. L. Han, K. H. Hsieh, W. Y. Chiu *J. App. Polym. Sci.* **1993**, 50, 1099–1106.
- [125] I. E. Dell’Erba, R. J. J. Williams *Polymer Engineering and Science* **2006**, 46, 351–359.
- [126] M. Marten EP 0675143B1, **1995**.
- [127] A. Schmid WO 00/49064, **2000**.
- [128] (a) E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4889–4893. (b) M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1518–1522.
- [129] (a) J. B. Murdoch, J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael *American Mineralogist* **1985**, 70, 332–343. (b) T. J. Ahrens *Mineral Physics & Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, American Geophysical Union, **1995**. Kapitel: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Silicates and Oxides in Geochemistry and Geophysics by J. F. Stebbins, 303–331.
- [130] C. V. A. Duke, J. M. Miller, J. H. Clark, A. P. Kybett *Spectrochimica Acta* **1990**, 9, 1381–1389.

- [131] S. Haukka, E.-L. Lakomaa, A. Root *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5085–5094.
- [132] T. B. Casserly, K. K. Gleason *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13605–13610.
- [133] A. Harrane, R. Meghabar, M. Belbachir *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, 3, 790–800.
- [134] D. W. Sindorf, G. E. Maciel *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4263–4265.
- [135] R. W. LaRochelle, J. D. Cargioli, E. A. Williams *Macromolecules* **1976**, 9, 85–88.
- [136] M. Hesse, H. Meier. B. Zeeh *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2002**.
- [137] M. Iji *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 45–53.
- [138] A. M. Zaper, J. L. Koenig *Polym. Compos.* **1985**, 6, 156–161.
- [139] N. P. G. Roeges *A Guide to the Complete Interpretation of Interface Spectra Of Organic Structures*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1994**.
- [140] (a) http://www.ipfdd.de/fileadmin/user_upload/pg/arbeitsgebiete/XPS/GDCh_XPS.pdf.
(b) http://www.ipfdd.de/fileadmin/user_upload/pg/arbeitsgebiete/XPS/GDCh_Text_XPS-complete.pdf, Stand: 07.07.2012.
- [141] J.-B. Orhan, V. K. Parashar, J. Flueckiger, M. A. M. Gijs *Langmuir* **2008**, 24, 9154–9161.
- [142] C. Reichardt *Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [143] C. Reichardt *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319–2358.
- [144] C. Reichardt *Org. Proc. Res. Dev.* **2007**, 11, 105–113.
- [145] C. Reichardt *Green Chem.* **2005**, 7, 339–351.
- [146] S. Spange, A. Reuter *Langmuir* **1999**, 15, 141–150.
- [147] S. Spange, A. Reuter, D. Lubda *Langmuir* **1999**, 15, 2103–2111.
- [148] J. Catalán *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 5951–5960.
- [149] (a) M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 377–383. (b) R. W. Taft, M. J. Kamlet *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2886–2894. (c) M. J. Kamlet, Z. J. L. Abboud, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6027–6038.
- [150] S. Spange, S. Prause, E. Vilsmeier, W. R. Thiel *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 7280–7289.
- [151] S. Spange, A. Reuter, E. Vilsmeier *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 59–69.
- [152] S. Spange, Y. Zimmermann, A. Graeser *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3245–3251.
- [153] A. A. Gorman, M. G. Hutchings, P. D. Wood *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8497–8498.
- [154] S. M. Lindley, G. C. Flowers, J. E. Leffler *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 607–610.

- [155] M. S. Paley, R. A. Mc Gill, S. C. Howard, S. E. Wallace, J. M. Harris *Macromolecules* **1990**, *23*, 4557–4564.
- [156] Y. Marcus *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 409–416.
- [157] S. Spange, R. Sens, Y. Zimmermann, A. Seifert, I. Roth, S. Anders, K. Hofmann *New J. Chem.* **2003**, *27*, 520–524.
- [158] A. Oehlke, K. Hofmann, S. Spange *New. J. Chem.* **2006**, *30*, 533–536.
- [159] R. Lungwitz, S. Spange *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19443–19448.
- [160] J. Burgess *Spectrochim. Acta* **1970**, *26A*, 1369–1374.
- [161] U. Mayer *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1697–1712.
- [162] S. Spange, D. Keutel *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 423–428.
- [163] R. Preussmann, H. Schneider, F. Eppe *Arzneimittel-Forschung* **1969**, *19*, 1059–1073.
- [164] E. Sawicki, D. F. Bender, T. R. Hauser, R. M. Wilson, Jr., J. E. Meeker *Analytical Chemistry* **1963**, *35*, 1479–1486.
- [165] H. Hengy *Z. Anal. Chem.* **1974**, *272*, 46–47.
- [166] A. J. Swaisland, P. L. Grover, P. Sims *Biochem. Pharmac.* **1973**, *22*, 1547–1556.
- [167] S. C. Agarwal, B. L. Van Duuren, T. J. Kneip *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **1979**, *23*, 825–829.
- [168] J. Epstein, R. W. Rosenthal, R. J. Ess *Anal. Chem.* **1955**, *27*, 1435–1439.
- [169] K. Hemminki, F. Falck *Toxicology Letters* **1979**, *4*, 103–106.
- [170] J. H. Brewer, R. J. Arnsberger *J. Pharm. Sci.* **1966**, *55*, 57–59.
- [171] L. G. Hammock, B. D. Hammock, J. E. Casida *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **1974**, *12*, 756–764.
- [172] S. Takitani, Y. Asabe, T. Kato, M. Suzuki, Y. Ueno *J. Chromatogr.* **1979**, *172*, 335–342.
- [173] K. Hemminki, T. Heinonen, H. Vainio *Arch. Toxicol.* **1981**, *49*, 35–41.
- [174] J. H. Kim, J. J. Thomas *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1992**, *49*, 879–885.
- [175] L. Najman-Bronzewska, J. Ochocki *Pharmazie*, **1997**, *52*, 198–202.
- [176] F. Zocher, M. M. Enzelberger, U. T. Bornscheuer, B. Hauer, R. D. Schmid *Analytica Chimica Acta* **1999**, *391*, 345–351.
- [177] E. Zyner, J. Graczyk, J. Ochocki *Pharmazie* **1999**, *54*, 945–946.
- [178] E. Budzisz, B. K. Keppler, G. Giester, M. Wozniczka, A. Kufelnicki, B. Nawrot *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4412–4419.
- [179] G. Wolf, S. Hüffer EP 1651699B1, **2007**.
- [180] (a) DIN EN ISO 178:2006-04. (b) DIN EN ISO 4049.

- [181] S. Adolph *Dissertation*, Technische Universität Chemnitz, **1998**.
- [182] <http://www.aerosil.com/product/aerosil/de/produkte/hydrophile-produkte/pages/default.aspx>, Stand: 15.06.2012.
- [183] <http://www.alfa.com/de/GP100w.pgm?DSSTK=044733>, Stand: 07.07.2012.
- [184] (a) J. V. Crivello, U. Varlemann *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2473–2486. (b) J. V. Crivello, U. Bulut *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6750–6764.
- [185] P. Innocenzi G. Brusatin *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3726–3732.
- [186] P. Innocenzi G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Signorini, R. Bozio, M. Maggini *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *265*, 68–74.
- [187] C. C. Liu, G. E. Maciel *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5103–5119.
- [188] O. Odlyha, R. P. W. Scott, C. F. Simpson *J. Therm. Anal.* **1993**, *40*, 1197–1212.
- [189] S. R. Davis, A. R. Brough, A. Atkinson *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *315*, 197–205.
- [190] M. Toderas, S. Filip, I. Ardelean *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2006**, *8*, 1121–1123.
- [191] G. Socrates *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, Third Edition*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, New York, Weinheim, Toronto, Brisbane, Singapore **2001**.
- [192] G. Beamson, D. Briggs *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA 300 Database* Wiley, Chichester England, New York, **1992**.
- [193] M. Templin, U. Wiesner, H. W. Spiess *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 814–817.
- [194] P. Innocenzi, A. Sassi, G. Brusatin, M. Guglielmi, D. Favretto, R. Bertani, A. Venzo, F. Babonneau *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3635–3643.
- [195] T. L. Metroke, O. Kachurina, E. T. Knobbe *Prog. Org. Coat.* **2002**, *44*, 295–305.
- [196] D. Hoebbel, M. Nacken, H. Schmidt *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *12*, 169–179.
- [197] D. K. Lee, J. Won, S. S. Hwang *J. Membr. Sci.* **2009**, *328*, 211–218.
- [198] G. Archetti, A. Abbotto, R. Wortmann *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7151–7160.
- [199] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, Stand: 07.07.2012.
- [200] A. Abbotto, S. Bradamante, G. A. Pagani *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8883–8892.
- [201] V. M. Gun'ko, M. S. Vedamuthu, G. L. Henderson, J. P. Blitz *J. Colloid. Interface Sci.* **2000**, *228*, 157–170.
- [202] Z.-H. Zhang, T.-S. Li, F. Yang, C.-G. Fu *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 3105–3114.
- [203] (a) R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmann, G. Mattern *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1491–1496, (b) R. Tacke, J. Becht, A. Lopez-Mras, J. Sperlich *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 1–8, (c) R. Tacke, A. Lopez-Mras, J. Sperlich, C. Strohmann, W. F. Kuhs, G. Mattern, A. Sebald

Chem. Ber. **1993**, 126, 851-861.

[204] J.-Y. Chern, K.-J. Chao *J. Chin. Chem. Soc.* **1991**, 38, 123–126.

[205] S. Prabakar, K. J. Rao, C. N. R. Rao *Chem. Phys. Letters* **1991**, 183, 176–182.

[206] R. Zajac, A. Chakrabarti *Phys. Rev. E* **1995**, 52, 6563–6549.

[207] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7515.

[208] G. Beamson, D. Briggs *High resolution of organic polymers, The Scienta ESCA 300 Database*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1992**.

[209] D. A. Shirley *Phys. Rev. B* **1972**, 5, 4709–4714.

[210] A. A. Schilt *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3000–3005.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt zu haben.

Chemnitz, den

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Petra Schönherr
Geburtsdatum	08.07.1982
Geburtsort	Karl-Marx-Stadt
Staatsangehörigkeit	deutsch

Berufliche Ausbildung

06/2001	Abitur am Greifenstein-Gymnasium Thum
10/2001 – 09/2006	Studium der Chemie an der Technischen Universität Chemnitz
02/2005 – 03/2005	Forschungspraktikum Organische Chemie in Frankreich an der Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
10/2005 – 09/2006	Diplomarbeit an der Professur für Polymerchemie unter Leitung von Prof. Dr. S. Spange mit dem Thema „Charakterisierung und chemische Modifizierung anorganischer Dentalfüllstoffe“
10/2006 – 04/2011	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Technischen Universität Chemnitz
10/2006 – 2012	Promotion zum Thema: „Multiple Oberflächenfunktionalisierung von Mischgläser- und Siliciumdioxidpartikeln als Komponenten für Kompositmaterialien“ an der Professur für Polymerchemie unter Leitung von Prof. Dr. S. Spange
Seit 05/2011	Loser Chemie GmbH

Veröffentlichungen

Publikationen:

A. Seifert, K. Ladewig, P. Schönherr, K. Hofmann, R. Lungwitz, I. Roth, A. Pohlers, W. Hoyer, G. Baumann, S. Schulze, M. Hietschold, N. Moszner, P. Burtscher, S. Spange, **Synthesis of dye functionalized xerogels via nucleophilic aromatic substitution of fluoro aromatic compounds with aminosilanes**, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, 53, 328–341.

P. Schönherr, A. Seifert, R. Lungwitz, F. Simon, N. Moszner, P. Burtscher, S. Spange, **Modification of Solid Particles with Epoxysilans and Characterization by the Preussmann-Test**, *Prog. Org. Coat.* **2012**, 75, 335-343.

Forschungsberichte im Rahmen des Industrieprojektes mit der Ivoclar Vivadent AG:

S. Spange, A. Seifert, P. Schönherr, **7. Forschungsbericht/1. Forschungsbericht Oktober 2005.**

S. Spange, P. Schönherr, **2. Forschungsbericht März 2006.**

S. Spange, P. Schönherr, **3. Forschungsbericht Juli 2006.**

S. Spange, P. Schönherr, **4. Forschungsbericht Dezember 2006.**

S. Spange, P. Schönherr, **5. Forschungsbericht April 2007.**

S. Spange, P. Schönherr, **6. Forschungsbericht August 2007.**

S. Spange, P. Schönherr, **7. Forschungsbericht Dezember 2007.**

S. Spange, P. Schönherr, **8. Forschungsbericht April 2008.**

S. Spange, P. Schönherr, **9. Forschungsbericht Juli 2008.**

S. Spange, P. Schönherr, **10. Forschungsbericht Oktober 2008.**

S. Spange, P. Schönherr, **11. Forschungsbericht Februar 2009.**

S. Spange, P. Schönherr, **12. Forschungsbericht Juni 2009.**

S. Spange, P. Schönherr, **13. Forschungsbericht Oktober 2009.**

S. Spange, P. Schönherr, **14. Forschungsbericht Februar 2010.**

Danksagung

Eine Dissertation lässt sich nicht ohne die Hilfe anderer erstellen, daher möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich an dieser Stelle zu bedanken.

Mein Dank gilt Prof. Stefan Spange für die Möglichkeit und Freiräume zur Bearbeitung des anwendungsnahen Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen, die stete Diskussionsbereitschaft und die unkomplizierte Nutzung vieler analytischer Geräte.

Prof. Werner A. Goedel danke ich für die freundliche Anfertigung des Zweitgutachtens.

Prof. Norbert Moszner, Dr. Peter Burtscher, Dr. Jörg Angermann und Kurt Grabher von unserem Industriepartner Ivoclar Vivadent AG danke ich für die zahlreichen angenehmen und interessanten Diskussionen sowie für die Bereitstellung von Arbeitsmaterialien und die finanzielle Unterstützung des Projekts. Besonders bei Kurt Grabher möchte ich mich für die unkomplizierte Kooperation bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Frank Simon des Leibnitz-Instituts für Polymerforschung Dresden für die Durchführung von XPS-Messungen und die schnelle Beantwortung meiner E-Mails.

Dank gilt auch denen, die mich bei verschiedenen analytischen Methoden unterstützt oder Messungen durchgeführt haben. Dr. Andreas Seifert und Dr. Ralf Lungwitz für die Festkörper-NMR-Messungen, für die GPC-Messungen möchte ich mich bei Simone Kehr bedanken und für die Messung von Elementaranalysen bei Janine Frittsch, Ute Stöß, Jana Buschmann und Renate Franzky. Für die geduldigen und vielen GC-Messungen danke ich Stefan Türk.

Ein großes Dankschön gilt meiner studentischen Hilfskraft Tina Walther, die mich in unzähligen Stunden praktisch unterstützte. Auch meinen Korrekturlesern Dr. Katja Schreiter, Lysann Kaßner, Dr. Alexander Oehlke, Dr. Susann Ebert und Dr. Michael A. Roscher möchte ich für das Finden vieler kleiner Fehler danken.

Außerdem ist es nur möglich, eine solche Arbeit anzufertigen, wenn die Chemie im Labor stimmt. Dafür möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis Polymerchemie bedanken.

Für den Ausgleich zur Uni möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Besonderer Dank gilt dabei Ricardo für seine schier unendliche Geduld.